

**Rekristallisations-Kinetik
von Kupfer im Bereich sehr kurzer Zeiten**

von
Erwin Scheucher

Erlangen 1969

Rekristallisations-Kinetik von Kupfer im Bereich sehr kurzer Zeiten

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt
von
Erwin Scheucher

Erlangen 1969

Rechtswissenschaften-Klinik

von Kupfer im Bereich sehr kurzer Zeiten

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR-INGENIEUR



Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 18.12.1968
Tag der Promotion: 12. 2.1969
Dekan: Prof. Dr. B. Ilchner
Berichterstatter: Prof. Dr. B. Ilchner
Prof. Dr. U. Zwicker

Erlangen 1969

<u>1</u>	<u>Einleitung</u>	
1.1	Kontinuierliche elektrische Glühung von Kupferdrähten	1
1.2	Literaturübersicht	3
1.3	Aufgabenstellung	7
<u>2</u>	<u>Experimentelle Methoden</u>	
2.1	Kurzzeitglühvorrichtung	
2.1.1	Voruntersuchungen	9
2.1.2	Regelprinzip	12
2.1.3	Meßaufbau	15
2.1.4	Kontrollmessungen	17
2.2	Temperaturabhängigkeit des elektr. Widerstandes	20
2.3	Erholung und Rekristallisation unter 250°C	21
2.4	Spezifischer elektrischer Widerstand	21
2.5	Streckgrenze, Bruchfestigkeit und -dehnung	22
2.6	Debye-Scherrer-Aufnahmen	23
2.7	Lichtmikroskopie	23
2.8	Transmissions-Elektronenmikroskopie	24
<u>3</u>	<u>Untersuchte Kupfersorten und Probenvorbereitung</u>	
3.1	Kupfersorten	27
3.2	Probenvorbereitung	27
<u>4</u>	<u>Meßergebnisse</u>	
4.1	Kaltverformter Zustand, Kupfersorte A	29
4.2	Erholung, Kupfersorte A	31
4.3	Rekristallisation bei Temperaturen <250°C, Kupfersorte A	36
4.4	Kurzzeitrekristallisation bei Temperaturen >250°C, Kupfersorte A	41
4.4.1	Spezifischer elektrischer Widerstand	42
4.4.2	Streckgrenze, Bruchfestigkeit und -dehnung	46
4.4.3	Erholungsniveau und Keimbildung	48
4.4.4	Rekristallisierter Zustand	51
4.5	Rekristallisation, Kupfersorte B	53
<u>5</u>	<u>Diskussion der Ergebnisse</u>	59
<u>6</u>	<u>Zusammenfassung</u>	68
<u>7</u>	<u>Literaturverzeichnis</u>	70

1. Einleitung

1.1 Kontinuierliche elektrische Glühung von Kupferdrähten

Drähte aus Kupfer werden in allen Bereichen der Elektrotechnik in großem Umfang eingesetzt. Sie beinhalten in Deutschland etwa 50 % des gesamten Kupferbedarfes. Ihre Herstellung geht, Sonderfälle unberücksichtigt, von horizontal gegossenen Drahtbarren aus, die anschließend warm auf Durchmesser zwischen etwa 6 und 12 mm gewalzt werden. Die weitere Verformung erfolgt durch Kaltziehen. Die hierbei auftretende starke Verfestigung muß anschließend durch eine Rekristallisationsglühung abgebaut werden, da für die spätere Anwendung möglichst duktiles Material hoher Bruchdehnung und bester Leitfähigkeit gefordert wird.

Bei der Herstellung dünner Drähte mit entsprechend hohen Kaltverformungsgraden tritt scharf ausgeprägt die Verformungstextur der Doppellage ($[111] + [100]$) auf ¹⁾. Die unerwünschte Folge ist gemäß Abb. 1 ein starkes Ansteigen der Rekristallisationstemperatur. Auch nach einer Glühung zeigen sich nachteilige Wirkungen der dann auftretenden $[111]$ -Rekristallisationstextur ²⁾. Gegenüber regelloser Orientierung erhält man verminderte Bruchdehnung und erhöhte Streckgrenze. Man schaltet deshalb nach jeweils 90-95 % Querschnittsabnahme eine rekristallisierende Zwischenglühung ein und verhindert so die Bildung ausgeprägter Texturen.

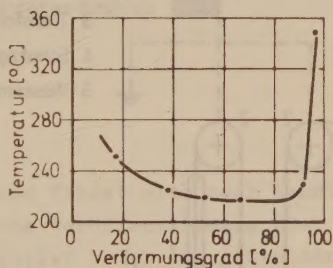


Abb. 1: Rekristallisationstemperatur von Kupferdrähten in Abhängigkeit vom Verformungsgrad nach H.J.Wallbaum ²⁾

Die Zwischen- und Endglühungen können in Haubenöfen unter Schutzgas bzw. Vakuum durchgeführt werden. Die Drähte befinden sich hierbei auf Bündeln oder Spulen. Der hohe Wicklungsdruck begünstigt ein Zusammensintern der einzelnen Windungen während der Glühung, so daß mit möglichst niedrigen Temperaturen gearbeitet werden muß. Dementsprechend liegen

die benötigten Zeiten in der Größenordnung 10 h pro Charge, stören somit den Fertigungsablauf wesentlich und verursachen schon allein durch Stauung im Materialfluß hohe laufende Kosten.

Seit etwa 1955 wird deshalb ein wirtschaftlicheres kontinuierliches Glühverfahren zunehmend angewandt: unmittelbar nach Verlassen der Ziehmaschine leitet man mit Hilfe metallischer Kontaktrollen starke Gleich- oder Wechselströme durch den Draht. Die Erwärmung und Rekristallisation erfolgt bei Ziehgeschwindigkeiten bis $40 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ und Stromdichten bis über $10^3 \text{ A} \cdot \text{mm}^{-2}$ in Zeiten der Größenordnung 50 ms. Drahttemperaturen bis 600°C werden erreicht. Eine Schutzgasatmosphäre verhindert auch hier die Oxydation des Kupfers. Die Abkühlung des Drahtes erfolgt unmittelbar nach Ablauf der Rekristallisation in einem Wasserbad.

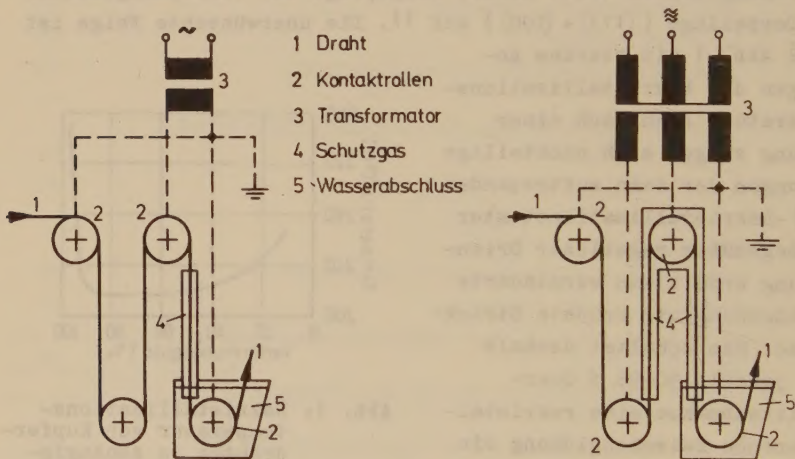


Abb. 2: Prinzip kontinuierlicher elektrischer Glühanlagen in 1- bzw. 3-phasiger Ausführung

Abb. 2 zeigt das Prinzip zweier möglicher Ausführungsformen. Beim Betrieb mit Einphasenwechselstrom (oder Gleichstrom) und der für Drahtdurchmesser ab etwa 1,5 mm aufwärts bevorzugten dreiphasigen Ausführung befindet sich sowohl der ein- als auch

der auslaufende Draht auf Erdpotential. Ein Isolieren der Ziehmaschine und des nachfolgenden Drahtspulers ist also nicht erforderlich.

Abb. 3 zeigt eine nach diesem Prinzip arbeitende kontinuierliche Zieh- und Glühanlage der Maschinenfabrik Herborn AG., Herborn. Von links nach rechts folgen Drahtziehmaschine, Glühe- und Spulvorrichtung aufeinander.

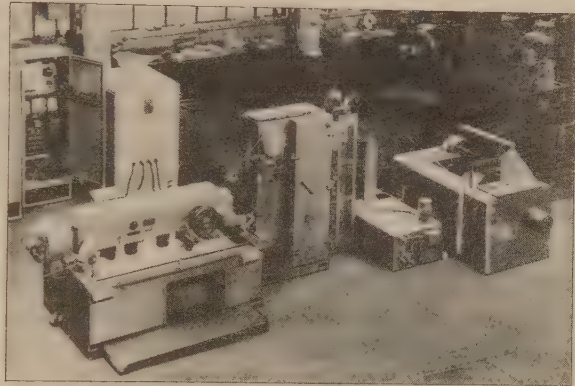


Abb. 3: Kontinuierliche Zieh- und Glühanlage für Kupferdrähte

1.2 Literaturübersicht

Trotz der großen technischen Bedeutung findet sich nach Kenntnis des Verfassers keine wissenschaftliche Veröffentlichung über die Erholung und Rekristallisation von Kupfer unter den genannten extremen Bedingungen. Ursache ist in erster Linie, daß die beschriebenen Glühanlagen in der betrieblichen Praxis nach Durchführung rein empirischer Vorversuche befriedigend arbeiten. Ausserdem sind sie aus mehreren Gründen für die Durchführung grundlegender Arbeiten unbrauchbar: die Erwärmung des Drahtes erfolgt auf ihnen nach einer bisher nicht näher untersuchten höchst undefinierten Zeitfunktion, die in komplizierter Weise von Wärmestrahlung und -leitung, Konvektion und elektrischer Leitfähigkeit des Kupfers abhängt. Weiter gelingt es wegen der sehr hohen Arbeitsgeschwindigkeit nicht, die Proben ohne zusätzliche lineare Dehnung von einigen Prozent einer Untersuchung zuzuführen.

Schließlich liegt der minimale Materialdurchsatz je Versuch in der Größenordnung von 1 kg, was die Untersuchung spezieller hochreiner Vergleichsmaterialien praktisch ausschließt.

Die vorliegenden Arbeiten sind deshalb rein technologischer Art und gehen auf Mechanismus und Kinetik von Erholung und Rekristallisation nicht ein. Erwähnt sei eine Veröffentlichung von A.A.Marks, J.W.G.Brown und S.Harper ³⁾. Die Verfasser verwenden eine modifizierte, für den Laborgebrauch entworfene Glühvorrichtung, der jedoch noch der Mangel des undefinierten Temperaturanstieges und der Nachverformung anhaftet.

Im Gegensatz zu Kupfer wurde die Rekristallisation von Stahl im Bereich extrem kurzer Zeiten bereits untersucht. G.R.Speich und R.M.Fisher ⁴⁾ erhitzen scheibenförmige Proben von 6,3 mm Durchmesser und 0,05 mm Dicke mit Laserimpulsen. Die Apparatur erlaubt Wärmebehandlungszeiten bis herunter zu 2 ms, ist jedoch auf die erwähnte Probenform festgelegt.

Über Erholung und Rekristallisation von Kupfer im Bereich längerer Zeiten (>1 s) liegt eine große Zahl von Veröffentlichungen vor. Im folgenden soll der gegenwärtige Wissensstand kurz skizziert werden, soweit er für die vorliegende Arbeit von Interesse ist.

Stark kaltverformtes Kupfer zeigt bei Durchstrahlung im Elektronenmikroskop ein Gefüge aus Gleitbändern hoher Versetzungsdichte, getrennt durch Bereiche mit verhältnismäßig wenig gestörtem Gitter. Bänder und Zwischenbereiche besitzen eine Breite von etwa 3 000 - 10 000 Å und liegen im Falle gezogener Drähte parallel zur Ziehrichtung (siehe 4.1).

Außer Versetzungen werden bei der Kaltverformung weitere physikalische Gitterfehler in großer Zahl erzeugt. Im wesentlichen handelt es sich um Zwischengitteratome und die durch nichtkonservative Versetzungsbewegungen erzeugten Leerstellen. Das Bild wird dadurch weiter kompliziert, daß die genannten Fehlstellen untereinander und mit Fremdatomen in Wechselwirkung treten. Neben Mehrfachleerstellen und Frenkeldefekten sind Leerstellen-Fremdatom- und Zwischengitteratom-Fremdatom-Paare vorhanden ⁵⁾. Schließlich lagern sich Fremdatome bevorzugt im Spannungsfeld

der Versetzungen sowie in Korngrenzen ab.

Das kaltverformte polykristalline Gefüge stellt also einen komplizierten metastabilen Zustand dar. Die Ausheilung der verschiedenen Gitterfehler durch die der Rekristallisation vorhergehende Erholung erfolgt deshalb bei thermischer Aktivierung in einer Reihe von Stufen, die bei unterschiedlichen Temperaturen mit verschiedenen Aktivierungsenergien ablaufen. H.G. van Bueren ⁶⁾ fand einschließlich der Rekristallisation bei Kupfer 5 Bereiche, die durch Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes verfolgt wurden und der Ausheilung der verschiedenen Gitterfehler zuzuschreiben sind. Die erste Erholungsstufe, die bereits bei etwa -230°C beobachtet wird, tritt jedoch nur nach Bestrahlung auf, wird also bei kaltverformtem Kupfer nicht gefunden.

Die Zuordnung der verschiedenen Erholungsstufen zu den einzelnen Gitterfehlern ist schwierig. Die zahlreichen vorliegenden Arbeiten widersprechen sich deshalb teilweise und sind zumeist auch nur als Deutungsversuche gedacht. Eine genauere Analyse der Stufen II und III gibt A. van den Beukel ⁵⁾ anhand von Messungen der gespeicherten Energie. Danach sind beide im wesentlichen der Ausheilung von Zwischengitteratomen zuzuschreiben, abhängig von ihrer ursprünglichen Bindung an Leerstellen, Versetzungen oder Fremdatome. Gefunden wird eine Aufspaltung der im Temperaturbereich -150 bis $+20^{\circ}\text{C}$ ablaufenden Stufen II und III in insgesamt 5 Bereiche, die sich bei Anwesenheit von 0,1 At % Silber oder Gold in Richtung auf höhere Temperaturen verschieben.

Die bei etwa 100°C ablaufende Erholungsstufe IV wird von mehreren Autoren ⁶⁾ ⁷⁾ der Ausheilung überschüssiger Leerstellen zugeschrieben, so daß diese Deutung als gesichert gelten kann. Daneben wird hier ein Anteil der Versetzungen durch thermisch aktiviertes Klettern beseitigt oder zu flächigen Häufungen umgelagert (Bildung von Subkorngrenzen, Polygonisation).

Da in der vorliegenden Arbeit der spezifische elektrische Widerstand als Meßgröße für die Verfolgung von Erholung und Rekristallisation verwendet wurde, seien hier noch die von H.G. van Bueren ⁶⁾ gegebenen Änderungen dieser Eigenschaft in Abhängigkeit von je 1 At % der wichtigsten Gitterbaufehler gegeben:

Versetzungen:	+ 0,3 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$
Leerstellen:	+ 1,5 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$
Zwischengitteratome:	+ 4,8 - 10,5 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$

Kupfer als Metall niedriger Stapelfehlerenergie zeigt im Gegensatz z.B. zu Aluminium nur wenig Neigung zur Polygonisation. Nach A.Franks und D.McLean ⁸⁾ unterscheiden sich beide Metalle um den Faktor 100 in ihrer Bildungsrate für Subkörner. Normalerweise ist deshalb bei Kupfer zu erwarten, daß die Rekristallisation ohne vorherige Polygonisation abläuft. Nur unter speziellen Bedingungen, z.B. an sehr dünnen Folien, können sich die Verhältnisse zu Gunsten der Polygonisation verschieben ⁹⁾.

Für stark kaltverformte Kupferdrähte zeigte G.Mima, Y.Ogino und J.Sato ¹⁰⁾, daß die Keimbildung überwiegend durch Zusammenwachsen kleinster Zellen erfolgt, wobei im Inneren des betreffenden Bereiches weitgehende Annihilierung der Versetzungen angenommen wird. Demgegenüber tritt die Keimbildung durch Umordnen der Versetzungen oder Polygonisation zurück.

Das anschließende Kornwachstum verläuft bei technischen Kupfertypen mit Aktivierungsenergien der Größenordnung 30 - 40 kcal/gat mit einem Minimum bei mittleren Verformungsgraden von 60-80 % Querschnittsreduzierung ¹⁰⁾. Analogen Verlauf zeigt die Rekristallisationstemperatur nach Abb. 1, die für technische Belange zur Charakterisierung des Rekristallisationsverhaltens von Kupfer häufig herangezogen wird. Man versteht hierunter die Temperatur, die nach 1 h einen Festigkeitsabfall von 50 % der Gesamtdifferenz zwischen kaltverformtem und rekristallisiertem Zustand bewirkt.

Die Rekristallisationstemperatur von Kupfer hängt, wie J.S.Smart ¹¹⁾ zuerst zeigte, sehr stark von chemischen Gitterfehlern ab. Neuere Untersuchungen ¹²⁾ ergaben, daß der Einfluß mit zunehmender Atomradiendifferenz zwischen Kupfer und Fremdatom steil ansteigt (Abb. 4). Entsprechend niedrig liegt die Aktivierungsenergie der Rekristallisation von hochreinem Kupfer. M.Feller-Kniepmeier und K.Schwartzkopff ¹³⁾ fanden an Cu 99,999 % 18,4 kcal/gat.

Wie in 1.1 erwähnt, tritt bei stark kaltverformten Kupferdrähten eine ausgeprägte Rekristallisationstextur der [111] -Lage auf.

Auch über Maßnahmen zu deren weitgehender Unterdrückung wurde an dieser Stelle berichtet.

Nach abgelaufener Rekristallisation kann sich ein weiteres Wachstum einzelner Körner auf Kosten von deren Umgebung anschließen. Diese sekundäre Rekristallisation tritt bei Kupfer nur nach lange dauernder Einwirkung hoher Temperatur auf. Sie kann deshalb in der technischen Praxis leicht verhindert werden, hat also wenig praktische Bedeutung und soll aus diesem Grunde in der vorliegenden Arbeit keine Berücksichtigung finden. Das gleiche gilt für Grobkornbildung während der Rekristallisation von Kupfer niedrigen Verformungsgrades.

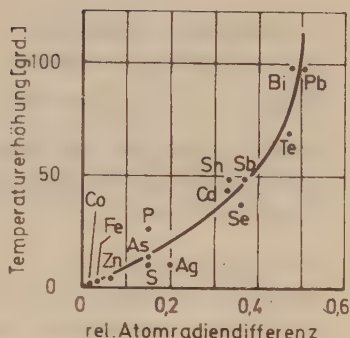


Abb. 4: Erhöhung der Rekristall.-Temperatur von Kupfer über rel. Atomradiendifferenz für je 0,001 At % Fremdstoffanteil nach F. Pawlek

1.3 Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Klärung der Erholungs- und Rekristallisationskinetik gezogener Kupferdrähte im Bereich von Zeiten unter 1 s liefern. Anhand von Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes, sowie der 0,2 %-Streckgrenze, Bruchfestigkeit und -dehnung waren Erholung und Rekristallisation zu verfolgen, ergänzende licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen durchzuführen. Auftretende Texturen sollten röntgenographisch ermittelt werden.

Von großer praktischer Bedeutung war ferner die Frage, ob sich im Bereich kurzer Glühzeiten andere Eigenschaften der primär rekristallisierten Drähte ergeben, als bei Glühungen längerer Zeitdauer und niedrigerer Temperatur.

Zur Durchführung dieses Versuchsprogrammes sollte eine Apparatur entwickelt werden, an die folgende grundsätzlichen Forderungen zu stellen waren:

- a) gleichmäßige Erwärmung ausreichend langer drahtförmiger Proben innerhalb einiger 10^{-2} s auf Glühtemperatur
- b) konstante Glühtemperatur für Zeiten bis 1 s
- c) rasche Abkühlung auf Raumtemperatur unter möglichst weitgehender Vermeidung einer mechanischen Beanspruchung der Probe

2. Experimentelle Methoden

2.1 Kurzzeitglühvorrichtung

2.1.1 Voruntersuchungen

Für die Planung der Glühvorrichtung mußten eine Reihe von Vorarbeiten durchgeführt werden. Ihre Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt.

Die in 1.3 genannten Forderungen an den zeitlichen Temperaturverlauf der Drahtproben können durch Tauchen z.B. in Salzbadern nicht mehr realisiert werden. Schon bei Glühzeiten von einigen Sekunden ergeben sich Schwierigkeiten durch den begrenzten Wärmeübergang Salzbad-Draht. Die Erwärmung sollte deshalb mit einem Gleichstromimpuls erfolgen. Wie sich zeigen läßt, trat hierbei im vorliegenden Fall ein Frequenzspektrum auf, dessen höchste Komponenten bei etwa 1 kHz lagen. Dies entspricht 2 mm Eindringtiefe in Kupfer von Raumtemperatur. Da der Probendurchmesser 0,3 mm betrug, war der auftretende Skineffekt vernachlässigbar. Die Erwärmung erfolgte gleichmäßig über den gesamten Querschnitt.

Von Bedeutung war ferner der überwiegend durch Strahlung und Konvektion verursachte Temperaturabfall der Proben nach Erwärmung durch den erwähnten Impuls. Seine genaue rechnerische Ermittlung ist mit tragbarem Aufwand nicht möglich. Der Energieverbrauch der Probe je Längeneinheit bei konstanter Temperatur ist jedoch durch Messung von Heizspannung und -strom leicht zugänglich. Er wurde für die maximale Glühtemperatur von 500°C zu $Q'_{500} = 0,13 \text{ cal} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ermittelt. Über Probenmasse ($m' = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1}$) und spezifische Wärme ($c = 9,3 \cdot 10^{-2} \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) ergibt sich das Maximum der zeitlichen Änderung der Probentemperatur am Beginn der Abkühlung zu:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\max} = - \frac{Q'_{500}}{m' \cdot c} = -222 \text{ grad} \cdot \text{s}^{-1} \quad (1)$$

Der erhaltene Wert zeigt, daß die Forderung nach konstanter Glühtemperatur über Zeiten bis zu 1 s nur dann erfüllt werden kann, wenn nach dem Erwärmen weitere Energie über eine geeignete Regelvorrichtung zugeführt wird.

Während der gesamten Zeitspanne dieser Regelung befanden sich die Drahtproben thermisch in stationärem Zustand und wurden von einem in erster Näherung als konstant zu betrachtenden elektrischen Strom durchflossen. Wegen der endlichen Wärmeleitfähigkeit des Kupfers tritt in ihnen hierbei ein radialer Temperaturgradient auf, dessen Größe zu ermitteln war, um eventuelle Einflüsse auf die Meßergebnisse abzuschätzen.

Legt man nach Abb. 5 ein System der Zylinderkoordinaten ϱ, ψ, z in die unendlich lang gedachte Probe, so gilt:

$$u = -\lambda \cdot \text{grad } \vartheta = -\lambda \cdot \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \varrho} \cdot \check{u} + \frac{1}{\varrho} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial \psi} \cdot \check{w} + \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \cdot \check{w} \right) \quad (2)$$

u = Wärmestromdichte [$\text{cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]

ϑ = Temperatur [grd]

λ = Wärmeleitfähigkeit [$\text{cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

$\check{u} = \left(\frac{\partial \kappa}{\partial \varrho} \right)^0$
 $\check{w} = \left(\frac{\partial \kappa}{\partial \psi} \right)^0$
 $\check{w} = \left(\frac{\partial \kappa}{\partial z} \right)^0$ } Tangenten-Einheitsvektoren

κ = Ortsvektor

R = Probenradius

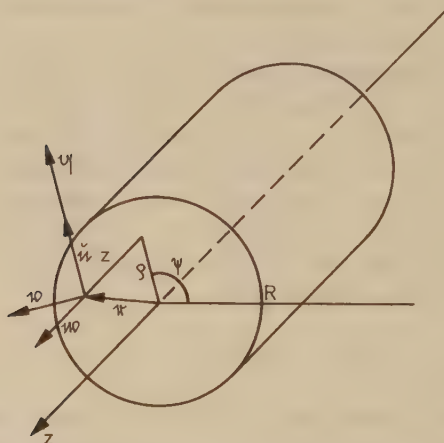


Abb. 5: Zur Ableitung des radialen Temperaturgradienten

Die Beheizung durch Gleichstrom setzt je Volumeneinheit der Probe die gleiche Wärmemenge frei. In z-Richtung existiert deshalb kein Temperaturgradient. Weiter folgt wegen des kreisförmigen Querschnittes die Unabhängigkeit der Temperatur von ψ . In Gleichung (2) ist deshalb $\frac{\partial \psi}{\partial \psi} = \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0$ zu setzen:

$$\psi = -\lambda \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \varrho} \cdot \tilde{u} \quad (3)$$

Der Einheitsvektor $\tilde{u}$ steht senkrecht zur z-Achse, so daß weiter mit skalaren Größen gerechnet werden kann:

$$q(\varrho, \vartheta) = -\lambda \cdot \frac{d\psi}{d\varrho} \quad (4)$$

Die Wärmestromdichte $q(\varrho, \vartheta)$ läßt sich nun leicht angeben. Nach Seite 9 wurde der Energieverbrauch der Probe je Längeneinheit (Q') gemessen. Aus ihm ergibt sich über das zugehörige Volumen die Wärmemenge je Volumen- und Zeiteinheit zu $Q'/\pi R^2$ [$\text{cal} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$].

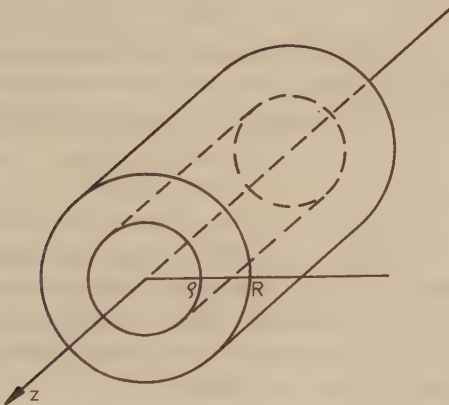


Abb. 6: Zur Ableitung der radialen Wärmestromdichte

Nach Abb. 6 entsteht daher in dem zylindrischen Teilvolumen $\pi \varrho^2 z$ die Wärmemenge $\varrho^2 z Q'/R^2$, die durch die Fläche $2\pi \varrho z$ radial ausströmen muß. Die Wärmestromdichte $q(\varrho)$ folgt damit unmittelbar zu

$$q(\varrho) = \frac{Q'}{2\pi R^2} \cdot \varrho \quad (5)$$

Durch Einsetzen von (5) in (4) erhält man die Differentialgleichung

$$\frac{Q'}{2\pi R^2} z = -\lambda \frac{d\vartheta}{dz} \quad (6)$$

und daraus deren Lösung

$$\vartheta(z) = \vartheta_0 - \frac{Q'}{4\pi\lambda R^2} z^2 \quad (7)$$

mit der Integrationskonstanten ϑ_0 , die der Temperatur auf der z-Achse entspricht.

Die zahlenmäßige Auswertung ergibt für $\vartheta_0 = 500^\circ\text{C}$, $Q'_{500} = 0,13 \text{ cal}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und $\lambda = 0,86 \text{ cal}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{grad}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 14) eine Oberflächentemperatur der Probe, die nur 0,012 Grad unter ϑ_0 liegt. Die hervorragende Wärmeleitfähigkeit des Kupfers führt demnach nur zu vernachlässigbar kleinen Temperaturunterschieden im Inneren der Probe.

Das Arbeitsprinzip der raschen Erwärmung durch einen Gleichstromimpuls mit nachfolgender geregelter elektrischer Beheizung während der Glühzeit enthält demnach keine grundsätzlichen Schwierigkeiten.

2.1.2 Regelprinzip

Für die Messung der Temperatur von Drähten und die Ableitung einer Regelgröße kommen eine Reihe physikalischer Effekte in Betracht. Genannt seien u.a. Wärmeausdehnung, temperaturabhängiger elektrischer Widerstand und Wärmestrahlung. Auch die Anbringung sehr massearmer Thermoelemente ist denkbar.

Im vorliegenden Fall mußte mit der Untersuchung einer großen Zahl von Proben gerechnet werden. Alle Verfahren, die eine Anbringung von Potentialabgriffen oder Thermoelementen an jeder Probe erfordern, schieden deshalb aus rein praktischen Gründen aus.

Da die Erfassung der Wärmeausdehnung exakt gerade Drähte voraussetzt und während der Glühung mit kleinen Längenänderungen zu rechnen ist, verblieb als Regelgröße die Infrarotstrahlung der Probe. Ihre Intensität und spektrale Energieverteilung ist eine

Funktion der Oberflächentemperatur des Strahlers, sofern dessen Emissionsvermögen ebenfalls nur eine reine Temperaturfunktion ist.

Daß im Falle gezogener Kupferdrähte diese Voraussetzung innerhalb der notwendigen Meßgenauigkeit gilt, konnte nachgewiesen werden. Drahtproben zeigten nach 20 min Glühung bei 500°C unter reinem Stickstoff keine nachweisbare Änderung des Emissionsvermögens.

Als Strahlungsempfänger wurde ein PbS-Photowiderstand (Valvo 61 SV) verwendet, dessen spektrales Empfindlichkeitsmaximum bei $2,5\text{ }\mu\text{m}$ Wellenlänge liegt. Er liefert von Kupferdrähten $0,3\text{ mm}$ Durchmesser schon bei 250°C Oberflächentemperatur (im Abstand von 40 mm) ein Signal brauchbarer Größe. Wie Abb. 7 zeigt, nimmt seine relative Widerstandsänderung $\Delta R_3/\Delta R_{250}$ mit steigender Proben-temperatur stark zu, ein Umstand, der den Entwurf einer Regelanordnung hoher Genauigkeit begünstigt.

Ein Nachteil aller Photohalbleiter ist ihre starke Temperaturabhängigkeit. So ändert sich die Empfindlichkeit der Type 61 SV um $-2\text{ }\%$ pro Grad. Absolute Eichung ist deshalb nicht sinnvoll. Ein neuartiges Verfahren, das nachstehend beschrieben wird, vermeidet diese Schwierigkeit durch die Einführung einer Vergleichsprobe, mit deren Hilfe eine Eichung unmittelbar vor jeder Messung vorgenommen wird. Abb. 8 a) zeigt das Blockschaltbild des Regelkreises.

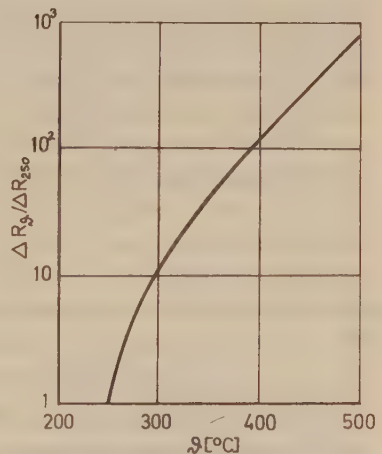


Abb. 7: Photowiderstand 61 SV. Relative Widerstandsänderung $\Delta R_3/\Delta R_{250}$ gegen Temperatur. Strahler: Kupfer, gezogen, $0,3\text{ mm } \varnothing$

Zur Durchführung einer Glühung wurde die Thomson-Brücke auf den der vorgesehenen Vergleichsprobentemperatur entsprechenden Wert eingestellt und der Arbeitspunkt des Regelverstärkers so weit verschoben, bis Abgleich erzielt war. Die beabsichtigte Temperatur war damit erreicht und wurde konstant gehalten. Der beschriebene Regelkreis hat P-Verhalten. Seine Kenndaten, bestimmt bei 400°C, waren: Proportionalbereich 80 grd., Stellbereich 70 A, Regelkreisverstärkung $\sim 0,9 \text{ A} \cdot \text{grd}^{-1}$.

Die Glühung selbst wurde nun durch gleichzeitiges Umschalten des Heizstromes Y auf die Probe und Betätigen einer Schwenkblende (Abb. 8 b) ausgelöst: die Strahlung der heißen Vergleichsprobe zum Photowiderstand wurde unterbrochen und die Probe mit 70 A entsprechend einer Stromdichte von $10^3 \text{ A} \cdot \text{mm}^{-2}$ erhitzt. Die sich einstellende Temperatur entsprach dem vorher gewählten Wert der Vergleichsprobe. Ein Signal, das dem Regelverstärker nach Ablauf der Glühzeit zugeführt wurde, unterbrach schließlich den Heizstrom, während die Probe in Wasser abgeschreckt wurde.

Da das Verhalten des Regelkreises von der Größe des Signales X beeinflusst wird, war es möglich, den Photowiderstand in seinem Schutzrohr entsprechend der Glühtemperatur so zu verschieben, daß X stets etwa gleich groß war. Die Einstellung ist jedoch nicht kritisch. Kleinere Fehler gehen in die Probentemperatur nicht ein.

2.1.3 Meßaufbau

Abb. 9 zeigt die Gesamtansicht des Meßaufbaues. Zu erkennen sind: Thomsonmeßbrücke (1), Regelverstärker (2), Transistorstellglied (3) und Probenhalterung (4) mit Photowiderstand (5).

Die in 2.1.2 nicht erwähnten Geräte hatten folgende Aufgaben zu erfüllen: das Röhrenvoltmeter (6) zeigte die Ausgangsspannung des Verstärkers (2) an, der Oszillograf (7) registrierte für jede Glühung den Verlauf des Heizstromes. Über den NF-Generator (8) wurden Marken zur genauen Bestimmung der Glühzeit eingeblendet. Die Zeitablenkung erfolgte über ein gesondertes Gerät (9). Schutzgasversorgung (10) und ein Doppelpendel (11) zur Steuerung des gesamten Zeitablaufes von Glühung und Abschreckung vervollständigten die Anordnung.

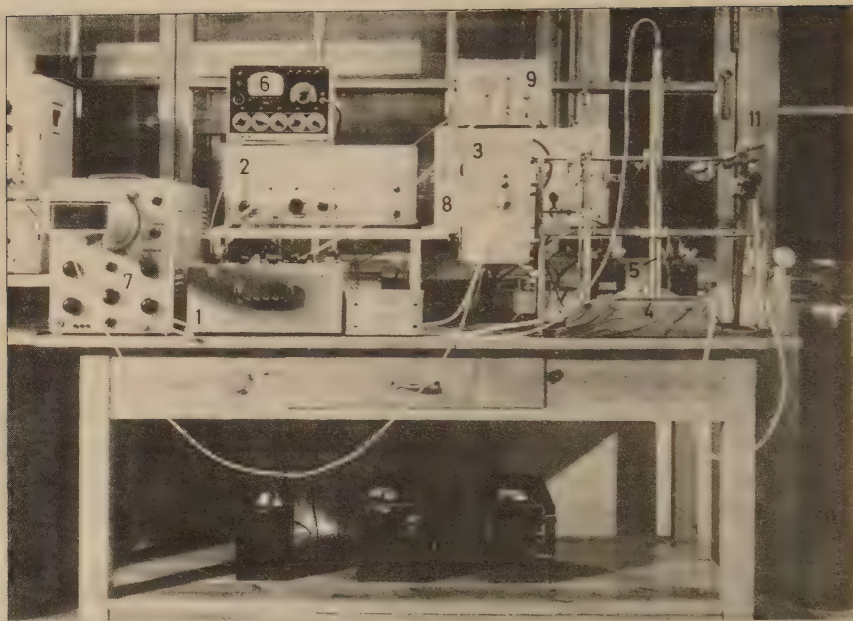


Abb. 9: Gesamtansicht Meßaufbau. Erklärung im Text

Abb. 10 zeigt nochmals das Pendel (11) mit 1,2 s Schwingungsdauer für 90° Drehung. Zu erkennen ist ferner die einstellbare Nocke (12) zur Auslösung, sowie der Finger (13) und die Klinke (14) zur Beendigung des Glühvorganges. Die weiteren Bauteile

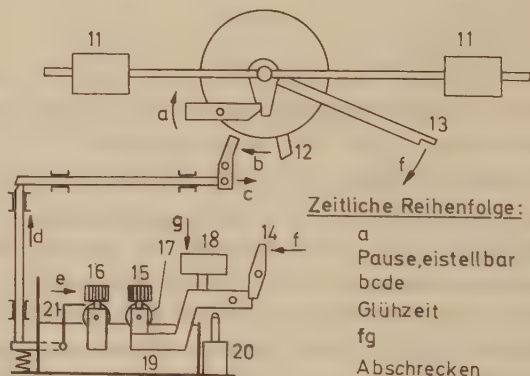


Abb. 10: Doppelpendel, Probenhalterung u. Auslösemechanik. Erklärung im Text

gehen auch aus Abb. 11 hervor. (15) sind die Anschlußklemmen für die Probe, (16) für die Vergleichsprobe. Die zugehörigen Schraubenfedern (17) haben die Aufgabe, die Proben unter definierter Zugspannung zu halten. (18) ist ein Gewicht, das die Absenkung in das Abschreckbad (19)

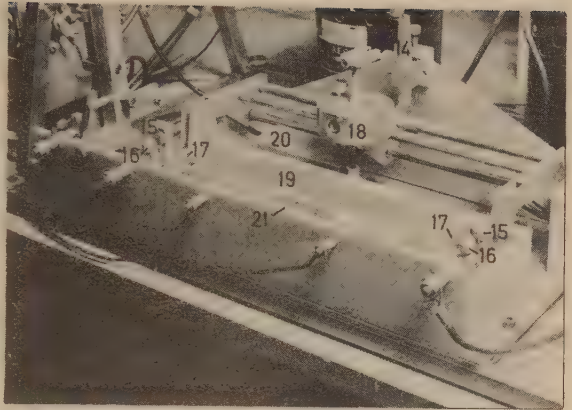


Abb. 11: Probenhalterung. Schutzgashaube abgenommen. Erklärung im Text.

mit einer Beschleunigung von ca. $20 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ bewirkte, (20) der Mikroschalter zur Unterbrechung des Heizstromes. Die in 2.1.2 erwähnte Schwenkblende ist mit (21) bezeichnet.

2.1.4 Kontrollmessungen

Nach Fertigstellung der Glühvorrichtung wurden eine Reihe von Messungen mit dem Ziel durchgeführt, mögliche Fehlerquellen auszuschalten und die vorhandene Meßgenauigkeit bezüglich Glühtemperatur und -zeit zu ermitteln.

Wie in 2.1.3 beschrieben, wurden die Proben während der Glühung von 2 Schraubenfedern gehalten, um die Wärmedehnung von mehreren mm aufnehmen zu können. Die bei Raumtemperatur eingeleitete Zugspannung wurde im Bereich $0,5\text{--}2,5 \text{ kp} \cdot \text{mm}^{-2}$ variiert, wobei primär rekristallisierte Proben verwendet wurden. Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes ϱ_{20} von der Belastung, nach Glühung von 860 ms Dauer bei 500°C , zeigt Abb. 12. Ein meßbarer Anstieg erfolgte erst ab $0,75 \text{ kp} \cdot \text{mm}^{-2}$. Die Zugspannung wurde deshalb auf $0,3 \text{ kp} \cdot \text{mm}^{-2}$ eingestellt. Dieser Wert konnte auf einfache Weise bei allen Proben dadurch eingehalten werden, daß für ihre Ablängung eine Lehre verwendet wurde, die stets gleiche Länge garantierte.

Untersucht wurde ferner eine eventuelle Beeinflussung der Proben durch das verwendete Schutzgas (Stickstoff speziell, Fa. Messer Griesheim GmbH, Düsseldorf). Der Hersteller nennt für dieses Produkt einen Sauerstoffgehalt von 2-3 ppm und 3-6 ppm Wasser. Glühungen rekristallisierter Drähte bis 60 min bei 500°C ergaben keine Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes. Das Schutzgas war demnach ohne weitere Reinigung verwendbar.

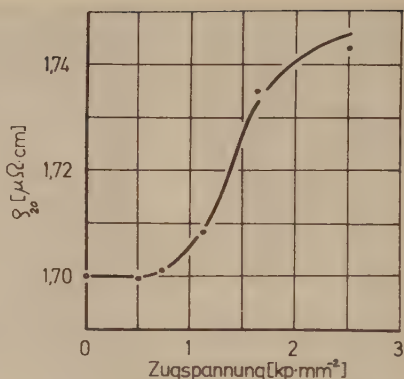


Abb. 12: Glühung rekristallisierter Cu-Drähte 860 ms/500°C. Zugspannung gegen spez. el. Widerstand bei 20°C

Zur Ermittlung des Temperaturfehlers der Regelung, sowie der Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit der Probe wurde deren Temperaturverlauf gemessen. Verwendet wurden Thermoelemente aus Konstantan- und Kupferdrähten von 0,05 mm Durchmesser, deren Thermospannung an die Erstarrungspunkte der Metalle Sn, Cd und Sb angeschlossen war.

Die Messung kann durch den Heizstrom verfälscht werden, da der Spannungsabfall längs der Probe in den Meßkreis eingekoppelt wird. Ein Abstand der Kontaktpunkte der Thermoelement-Schenkel von nur 0,1 mm in Längsrichtung bewirkt während der Heizperiode bereits einen untragbaren Fehler. Gemäß Abb. 13 wurde diese Schwierigkeit durch

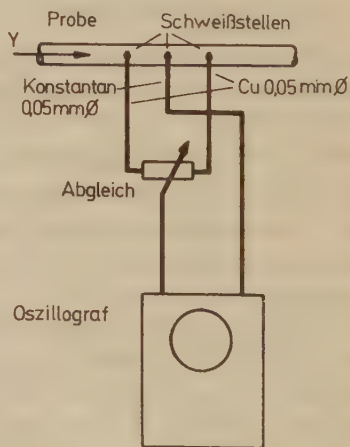


Abb. 13: Zur Messung des Temperaturverlaufes. Erklärung im Text

eine Brückenschaltung umgangen. Zwei Kupfer- und ein Konstantan-schenkel waren im Abstand von ca. 0,5 mm auf die Probe geschweißt. Zur Anzeige wurde ein Oszillograf verwendet, dessen Verstärker gleichspannungsgekoppelt war. Die Probe wurde nun in Wasser getaucht und mit einem Strom von ca. 10 A belastet. Die Erwärmung blieb dabei unwesentlich. Es war deshalb ohne Schwierigkeit möglich, das Abgleichpotentiometer so einzustellen, daß die Einkopplung des Heizstromes in den Meßkreis eliminiert wurde.

Die Eichung der Glühvorrichtung wurde anhand von 20 Messungen im Temperaturbereich 250-500°C überprüft. Ein Beispiel zeigt Abb. 14. Es ergab sich ein mittlerer Fehler von etwa ± 5 grd., der angesichts des schwierigen Glühverfahrens akzeptiert werden konnte.

Die Bestimmung der mittleren Aufheizgeschwindigkeit erfolgte ebenfalls aus diesen Aufnahmen. Sie betrug etwa $6,5 \cdot 10^3 \text{ grd} \cdot \text{s}^{-1}$. Die Abschreckung verlief je nach Glühtemperatur mit $1,7 \dots 2,8 \cdot 10^4 \text{ grd} \cdot \text{s}^{-1}$, gemessen über die obere Hälfte der auftretenden Temperaturdifferenz.

Zur Bestimmung der Glühzeit wurde nach 2.1.3 während jeder Glühung der Heizstromverlauf registriert. Eine derartige Aufnahme (ohne Zeitmarken) zeigt Abb. 15. Zu erkennen ist die hohe Stromspitze von 70 A während der Erwärmung und die nachfolgende Regelperiode, die der Glühzeit entspricht. Die in der weiteren Arbeit genannten Zeiten wurden stets vom Halbwert der abfallenden Flanke des Heizimpulses bis zum Ende der Regelperiode gemessen.

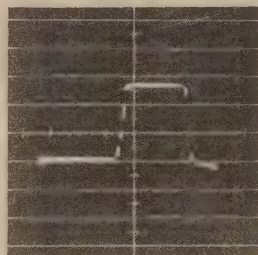


Abb. 14: Temperaturverlauf der Probe. Glühung 350°C/350 ms. Zeitachse nicht linear

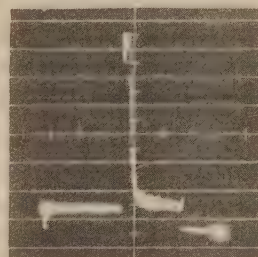


Abb. 15: Verlauf des Heizstromes. Zeitachse nicht linear

2.2 Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes

Nach 2.1.2 beruhte die Eichung des Kurzzeitglühverfahrens auf der Kenntnis der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes der Vergleichsproben. Zur genauen Ermittlung dieses Zusammenhanges wurden sorgfältige Messungen durchgeführt.

Zur Verfügung stand ein umgewälztes Salzbad mit elektronischem Temperaturregler und kontinuierlich einstellbarer Heizleistung. Die zu untersuchende Probe wurde in einem Edelstahlrohr untergebracht, das ein NiCr-Ni-Thermoelement enthielt und von Stickstoff durchspült war (siehe 2.1.4). Das Thermoelement war an die Erstarrungspunkte von Sn, Cd und Sb angeschlossen; seine kalte Lötstelle befand sich auf der Temperatur des Eispunktes.

Gemessen wurde in der Schaltung nach Abb. 16 durch Bestimmung des Spannungsabfalles an der Probe und einem dazu in Reihe liegenden Normalwiderstand von $0,1\Omega$. Der verwendete Kompensator (Type THKt, Fa. Hartmann u. Braun, Frankfurt) besitzt einen maximalen Fehler von $\pm 0,01$ mV. Der Meßstrom betrug $0,15$ A. Die zusätzliche Erwärmung der Probe war vernachlässigbar. Durch die Verwendung von Kupfer gleicher Type für die Probenabgriffe traten störende Thermospannungen nicht auf.

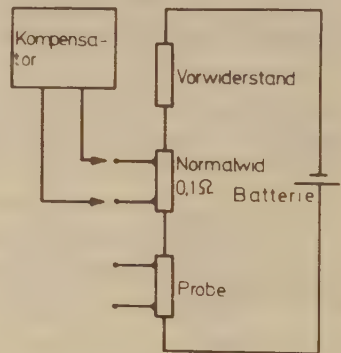


Abb. 16: Messung von R_3/R_{20} . Erklärung im Text

An den beiden untersuchten Kupfersorten, deren Analysen in Abschnitt 3.1 gegeben sind, wurden folgende Widerstandsverhältnisse R_3/R_{20} , bezogen auf 20°C , gemessen:

Kupfersorte	Meßtemperatur Δ [grdC]										
	20	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
A	1,00	1,11	1,29	1,50	1,70	1,92	2,13	2,34	2,56	2,77	2,98
B	1,00	1,11	1,30	1,49	1,68	1,87	2,06	2,26	2,46	2,66	2,86

Tab. 1: Widerstandsverhältnis R_3/R_{20} für die Kupfersorten A und B

2.3 Erholung und Rekristallisation unter 250°C

Messungen unter 250°C waren auf der Kurzzeit-Glühvorrichtung nach 2.1 nicht möglich, da in diesem Bereich die Infrarotstrahlung der Probe unter die Empfindlichkeitsschwelle des Photowiderstandes abfiel. Hier sind die Erholungs- und Rekristallisationszeiten von Kupfer jedoch noch so lang, daß die Erhitzung durch Tauchen möglich war.

Verwendet wurde ein Ölbad mit stufenlos einstellbarer Heizleistung und kräftiger Umwälzung. Die Steuerung erfolgte über Thermoelement und elektronischen Regler. Die Temperaturschwankung konnte bei 200°C unter ± 1 grd. gehalten werden. Bei 40°C betrug sie noch etwa $\pm 0,1$ grd. Für die Messung der Temperatur wurde das in 2.2 beschriebene Thermoelement mit Kompensator benützt.

Die Wärmebehandlung der Proben erfolgte durch direktes Tauchen, wobei die Zeit mit einer Stoppuhr bestimmt wurde. Unmittelbar nach der Entnahme wurde in Wasser von Raumtemperatur abgeschreckt.

2.4 Spezifischer elektrischer Widerstand

Der spezifische elektrische Widerstand ist ein empfindliches Kriterium für die Verfolgung von Erholungs- und Rekristallisationsvorgängen in Metallen. Seine Beeinflussung durch physikalische und chemische Gitterfehler ist für Kupfer ausführlich untersucht worden, so daß quantitative Aussagen möglich sind (siehe 1.2).

Seine Bestimmung an Drähten setzt die Kenntnis der Querschnittsfläche voraus, die jedoch durch direkte Messung nicht mit der erforderlichen Genauigkeit zu erhalten ist. Die Ermittlung erfolgte deshalb über die Probenmasse, wobei als Dichte der Wert $8,932 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ¹²⁾ eingesetzt wurde. Er entspricht neueren Bestimmungen der Gitterkonstanten und liegt gut innerhalb der Meßwerte an verschiedenen Kupfertypen, die J.S.Smart und Mitarbeiter ¹⁵⁾ erhalten haben. Die während Erholung und Rekristallisation auftretenden kleinen Dichteänderungen sind nicht berücksichtigt worden.

Zur Messung wurden die Proben in eine Vorrichtung unter Öl eingesetzt (Abb. 17). Die Länge zwischen 2 gehärteten Schneiden für

den Potentialabgriff betrug 100 mm. Ihre Bestimmung erfolgte mit einem Fehler von $\pm 5 \mu\text{m}$. Die Temperatur des Öles ließ sich an einem geeichten Quecksilberthermometer auf $\pm 0,02$ grad. ablesen.

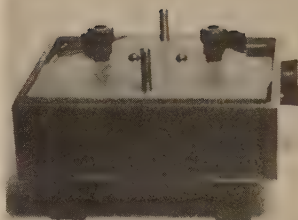


Abb. 17: Widerstands-Meßvorrichtung

Die Messung selbst wurde mit einer Thomson-Brücke durchgeführt (Technische Meßbrücke Th-Wh, Fa. AEG), die durch ein empfindliches Spiegelgalvanometer ergänzt war. Der Meßstrom konnte dadurch so niedrig gehalten werden, daß die Eigenerwärmung der Probe nicht störte. Die Ergebnisse wurden mit den nach 2.2 bestimmten Temperaturkoeffizienten auf 20°C umgerechnet.

Die Fehlergrenzen der Meßbrücke liegen nach Herstellerangaben unter $\pm 0,1 \%$. Dieser Wert ist wesentlich größer als die Fehler aus Massen-, Längen- und Temperaturbestimmung. Die Brücke wurde deshalb innerhalb des engen, zur Messung benützten Bereiches an Normalwiderstände angeschlossen. Die gefundenen Abweichungen wurden berücksichtigt.

Die Standardabweichung einer Meßreihe, bestimmt an einer Probe, die mehrfach bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde, betrug $\pm 2 \cdot 10^{-4} \mu\Omega \cdot \text{cm}$ entsprechend $\pm 1,2 \cdot 10^{-4}$. Der maximale Fehler wird auf etwa $\pm 4 \cdot 10^{-4}$ abgeschätzt.

2.5 Streckgrenze, Bruchfestigkeit und -dehnung

Ergänzend zum spezifischen elektrischen Widerstand wurden Messungen der Streckgrenze, Bruchfestigkeit und -dehnung auf einer Zerreißmaschine mit elektronischer Kraftanzeige (Fa. Zwick, Einsingen) vorgenommen.

Die Einspannlänge der Proben betrug 100 mm. Die Dehngeschwindigkeit war 2 mm/min, nach Durchlaufen der Streckgrenze 40 mm/min.

Die Auswertung erfolgte aus Kraft-Dehnungsdiagrammen, deren Abbildungsmaßstab 40:1 in Dehnungsrichtung betrug.

Den Angaben über Streckgrenze (0,2 % bleibende Dehnung) und Zerreißfestigkeit ist die Bestimmung des Probenquerschnittes nach 2.4 zugrunde gelegt worden.

2.6 Debye-Scherrer-Aufnahmen

Die Bestimmung der Textur und der Nachweis der beginnenden Rekristallisation erfolgte röntgenographisch in der Anordnung nach Debye-Scherrer mit Cu-K_α-Strahlung. Die Expositionszeit war 2,5 h bei einem Röhrenstrom von 18 mA und 35 kV Beschleunigungsspannung. Für die Aufnahmen wurden die Proben durch Ätzen mit Salpetersäure auf 0,2 mm Durchmesser gedünnt.

Die fotometrische Bestimmung des Profiles der (331)-Reflexe erfolgte auf einem Metallmikroskop (Panphot, Fa. Leitz, Wetzlar) unter Verwendung einer Vakuum-Fotozelle, mit 0,1 mm Breite des Abtast-Schlitzes, gemessen in der Ebene des Röntgenfilmes. Diese behelfsmäßige Methode wurde gewählt, da die relativ dünnen Proben für eine Untersuchung im Zählrohrgoniometer ungeeignet waren.

2.7 Lichtmikroskopie

Für die lichtmikroskopische Untersuchung wurden die Proben in kalthärtendes Gießharz eingebettet und mit einem Mikrotom (Modell K, Fa. Jung, Heidelberg) in Längsrichtung bis zur Achse überschnitten. Die Dicke der je Hub abgetragenen Schicht lag bei ca. 1 μm .

Das Gefüge wurde ohne weitere Bearbeitung durch anodisches Wischpolieren entwickelt. Als Elektrolyt kam verdünnte Orthophosphorsäure (Dichte 1,35 g·cm⁻³) zur Verwendung. Die angelegte Spannung betrug 1 V. Bei Raumtemperatur waren Zeiten von 2-3 min erforderlich.

Die in dieser Arbeit gezeigten Gefügaufnahmen wurden auf dem in 2.6 erwähnten Metallmikroskop hergestellt.

2.8 Transmissions-Elektronenmikroskopie

Die Präparation von Kupferdrähten mit 0,3 mm Durchmesser für Durchstrahlungsaufnahmen im Elektronenmikroskop ist problematisch. Die gebräuchlichen Verfahren für die Dünnung von Blechen¹⁶⁾ sind nicht anwendbar. Auch die von R.C.Glenn u. W.R.Duff¹⁷⁾ vorgeschlagene Methode versagte hier, da die notwendige Probenlänge nicht zur Verfügung stand. Es wurde deshalb ein neuartiges Verfahren entwickelt, mit dem die Dünnung von Kupferdrähten bis etwa 0,1 mm Durchmesser ohne Schwierigkeit gelingt. Entsprechend modifiziert dürfte es auch für eine Reihe anderer Metalle anwendbar sein, sofern der verwendete Elektrolyt durchsichtig ist.

Nach Abb. 18 wurden etwa 50 mm lange Probenabschnitte (1) zwischen zwei Glasplatten (2) gespannt und das überstehende Ende mit Lack (3) isoliert. 4 kurze Probenabschnitte (4) sorgten für parallele Lage der Platten. Die Anordnung, von 2 Gummiringen (5) gehalten, wurde als Kathode in ein kräftig gerührtes Glanz-Verkupferungsbad (6) (Cupatierbad, Fa. Riedel, Bielefeld) eingebracht. Als Anode (7) dienten Kupferdrähte von 3 mm Durchmesser in der gezeigten Anordnung.

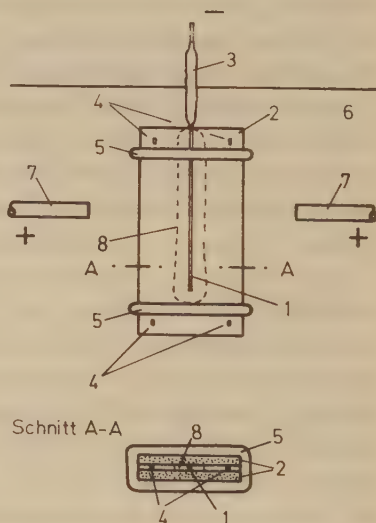


Abb. 18: Präparation der Proben. Erklärung im Text

Der Zwischenraum der Glasplatten (2) füllte sich mit kathodisch niedergeschlagenem Kupfer (8) auf. Die Stromdichte wurde so eingestellt, daß ca. 0,1 mm Schichtdicke pro Stunde abgeschieden wurde. Der Niederschlag war dicht und glänzend.

Das Ergebnis waren Kupferplättchen von Probendicke, 3-4 mm Breite und etwa 30 mm Länge. In ihrer Mitte war der zu untersuchende Draht eingebettet.

Die Plättchen wurden am Rand mit Lack abgedeckt und anodisch gedünnt. Der Elektrolyt war Orthophosphorsäure (Dichte $1,35 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) von Raumtemperatur. Die scheibenförmigen Kathoden aus nichtrostendem Stahl (20 mm $\varnothing$) waren beidseitig je 15 mm von der Probe entfernt angeordnet. Die angelegte Spannung betrug 3 V. Die ersten, im allgemeinen in Randnähe auftretenden Durchbrüche wurden nachlackiert und die Dünnung fortgesetzt, bis erneut Löcher auftraten.

Die vorgedünnten Proben (1) wurden nun nach Abb. 19 im Gesichtsfeld einer Binokularlupe (2) von 10-facher linearer Vergrößerung montiert. Eine Pumpe förderte den erwähnten Elektrolyten (3) so über die Oberseite von (1), daß eine Schichtdicke von 0,5-1 mm vorlag. Die Kathode (4), ein Stahldraht von 0,1 mm Durchmesser, konnte von Hand so in die Flüssigkeitsschicht eingetaucht werden, daß sie parallel zur eingebetteten Drahtprobe lag. Eine eventuelle Berührung störte nicht, da die verwendete Spannungsquelle von 3 V einen Innenwiderstand von einigen Ohm besaß.

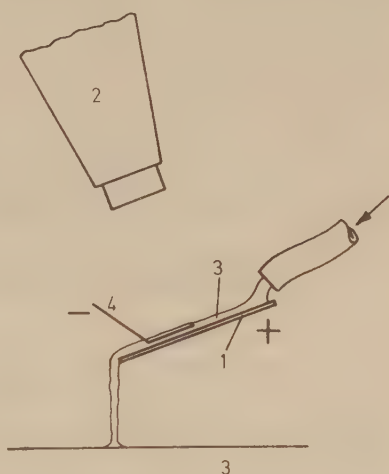


Abb. 19: Dünnung der Proben.
Erklärung im Text

Die Dünnung erfolgte, über die Lupe leicht zu verfolgen, praktisch ausschließlich an der Drahtprobe. Die nächsten Durchbrüche traten deshalb hier auf. Die Elektrodenspitze wurde nun in der Nähe eines dieser Löcher senkrecht aufgesetzt, bis ein weiteres

entstand. Die dünne Brücke zwischen beiden war im allgemeinen durchstrahlbar.

Für die Aufnahmen wurde ein Elektronenmikroskop Elmiskop I A (Fa. Siemens) benützt. Die Beschleunigungsspannung betrug 100 kV.

3. Untersuchte Kupfersorten und Probenvorbereitung

3.1 Kupfersorten

Die kontinuierliche elektrische Glühung nach 1.1 ist ein technisches Verfahren. Es lag deshalb nahe, für die Untersuchungen zunächst eine Kupfersorte zu verwenden, die ebenfalls technische Bedeutung besitzt.

Für die Herstellung von Drähten wird überwiegend sauerstoffhaltiges Elektrolytkupfer eingesetzt. Die oxydationsfähigen Verunreinigungen, in erster Linie Fe und P, liegen dann als Oxyd vor. Dies führt zu verbesserter Leitfähigkeit und niedrigerer Rekristallisations-Temperatur¹²⁾. Das im folgenden mit Kupfersorte A bezeichnete Material entspricht auch in Bezug auf Art und Anteil der sonstigen Fremdstoffe etwa dem auf dem Markt befindlichen Elektrolytkupfer Werkstoff-Nr. 2.0060 nach DIN 1708.

Kupfersorte B ist ein sauerstofffreies Material höherer Reinheit, das freundlicherweise Herr Prof. Dr. F. Pawlek, Berlin, zur Verfügung stellte. Es wurde für Vergleichsuntersuchungen verwendet.

In Tab. 2 sind die im Laboratorium der Norddeutschen Affinerie Hamburg erhaltenen Analysenergebnisse zusammengestellt.

Kupfersorte	Fremdelement										
	Pb	Bi	As	Sn	Sb	Fe	Ni	Ag	Se	S	O
A	3	<1	4	<1	2	10	<10	14	2,5	16	70
B	<1	<1	15	1	5	<5	nn	nn	nn	nn	nn

Tab. 2: Analysen der Kupfersorten A und B. Werte in g/t.
nn = nicht nachweisbar

3.2 Probenvorbereitung

Kupfersorte A wurde aus einem liegend gegossenen Drahtbarren von 9.9 cm² Querschnitt in 21 Stichen warm auf 6,3 mm Durchmesser gewalzt. Die Temperaturen waren ~ 850°C am Einlauf und ~ 550°C am Auslauf der Walzenstraße. Nach Beizen von 30 min Dauer bei 60°C in verdünnter Schwefelsäure (10 %) wurde auf 0,95 mm Durch-

messer gezogen. Verwendet wurden 14 Ziehsteine, die Ziehrichtung war stets die gleiche.

Kupfersorte B war im Elektronenstrahl-ofen erschmolzen worden und lag als Barren von etwa 1 cm^2 Querschnitt vor. Die Verformung erfolgte hier mit 18 Ziehsteinen ebenfalls ohne Richtungs-umkehr. Der Enddurchmesser entsprach mit $0,95 \text{ mm}$ dem der Kupfersorte A.

Die weitere Bearbeitung war für A und B die gleiche. Zunächst folgte eine Zwischenglü-
h-ung von 1 h Dauer bei 450°C in dem bereits beschriebenen Salzbad (siehe 2.2). Die Proben befanden sich innerhalb eines Quarzrohres, um Verunreinigungen auszu-schließen. Als Schutzgas wurde ebenfalls reiner Stickstoff (siehe 2.1.4) verwendet. Die Abkühlung erfolgte im Quarzrohr. Sie dauerte etwa 1 Stunde.

Die weitere Verformung wurde, wieder ohne Richtungs-umkehr, mit 11 Ziehsteinen vorgenommen. Der Enddurchmesser war $0,3 \text{ mm}$ ent-sprechend 90 % Querschnittsabnahme. Dieser Wert wurde gewählt, weil er einerseits im technisch interessanten Bereich liegt und andererseits nach H.J.Wallbaum ²⁾ hier das Minimum der Re-
kri-stallisationstemperatur zu erwarten war. Kleine Unterschiede im Verformungsgrad blieben deshalb ohne Einfluß auf die Messungen.

Die Ziehsteine wurden durch Tauchen in Wasser auf Raumtempe-ra-tur gehalten. Eine zusätzliche Erwärmung der Proben war wegen der niedrigen Ziehgeschwindigkeit von etwa $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ nicht zu befürchten.

Für die Durchführung von Erholungsmessungen wurde die Kaltver-formung unmittelbar vorher vorgenommen. Die unvermeidliche Ver-zögerung von 2-3 min zwischen letztem Zug und Messung wurde be-rücksichtigt.

Proben für Rekristallisationsversuche sind, um definierte Be-dingungen zu erhalten, zwischen Ziehen und Wärmebehandlung bei -50°C gelagert worden. Hierbei wurde eine Zeit von 4 h nicht überschritten.

4. Meßergebnisse

4.1 Kaltverformter Zustand, Kupfersorte A

Der kaltverformte Zustand der nach 3.2 vorbereiteten Drähte stellt den Ausgangspunkt für die zu untersuchenden Erholungs- und Rekristallisationsvorgänge dar. Seine Beschreibung ist deshalb von besonderer Bedeutung.

Wie in 4.2 gezeigt wird, stößt die Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes (ϱ_{20}) hier auf Schwierigkeiten. Bereits bei Raumtemperatur laufen die Erholungsvorgänge so rasch ab, daß sich die Meßgröße schon nach wenigen Minuten wesentlich verändert. Der in Tab. 3 genannte Wert wurde deshalb 2 min nach dem Ende der Kaltverformung bestimmt. Auf eine Messung bei tiefer Temperatur wurde verzichtet.

ϱ_{20} [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$]	σ_B [kp·mm ²]	$\sigma_{0,2}$ [kp·mm ²]	δ_B [%]
1,7535	47,0	46,0	~0,3

Tab. 3: Eigenschaftswerte des kaltverformten Zustandes

Tab. 3 enthält ferner Angaben über Bruchfestigkeit (σ_B), 0,2 %-Streckgrenze ($\sigma_{0,2}$) und Bruchdehnung (δ_B). Alle Daten sind Mittel aus mehreren Messungen und entsprechen den von stark verformten Kupferdrähten bekannten Werten.

Die lichtmikroskopische Untersuchung (Abb. 20) zeigt ein stark in Richtung der Drahtachse verformtes Gefüge. Die einzelnen Kristalle sind weitgehend unterteilt und ergeben den bekannten faserigen Eindruck. Der als Cu₂O vorliegende Sauerstoff erscheint auf der Aufnahme in Form dunkler Einlagerungen.

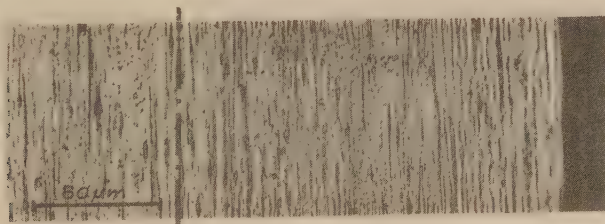


Abb. 20: Kaltverformtes Gefüge, Probenachse strichpunktliert

Die Untersuchung im Elektronenmikroskop (Abb. 21) zeigt die Unterteilung der Kristalle in Verformungsbänder von etwa 3 000-10 000 Å Breite. Ihre Lage entspricht der Ziehrichtung. Sie besitzen hohe Versetzungsdichte in zumeist wolkiger Verteilung.

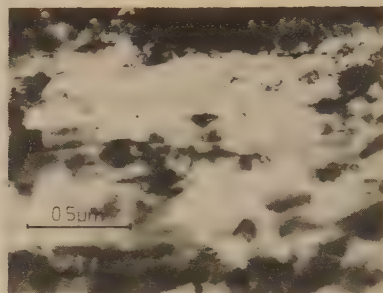
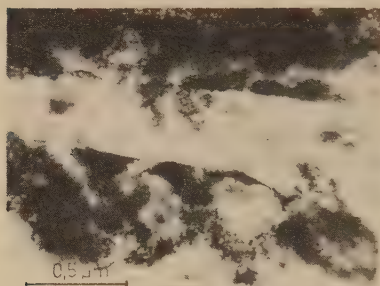


Abb. 21: Kaltverformtes Gefüge

Auch kleine, durch Versetzungsringe begrenzte Zellen mit einigen hundert Å Durchmesser werden beobachtet (Abb. 22).

Die Verformungsbänder sind häufig durch Bereiche relativ niedriger Versetzungsdichte voneinander getrennt. Der Befund entspricht demnach vollständig anderen Arbeiten über hochverformtes Kupfer 10) 18).

Die zur Bestimmung der Ziehtextur angefertigten Debye-Scherrer-Aufnahmen (Abb. 23) zeigen nur schwache Vorzugsorientierung. Der Unterschied zu den normalerweise gefundenen wesentlich stärker ausgeprägten Texturen 2) 18) dürfte in der im Gegensatz zu technischen Ziehprozessen sehr niedrigen Ziehgeschwindigkeit (3.2) zu suchen sein.



Abb. 22: Zellbildung.
Erklärung im Text

Abb. 25 zeigt, daß der spezifische elektrische Widerstand ϱ_0 der verformten Proben bei Raumtemperatur ($21,6^\circ\text{C}$) nach einigen hundert Minuten auf ein erstes, bei $1,749\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ liegendes Niveau ϱ_2 abfällt. Trägt man die einzelnen Meßwerte in einem Koordinatensystem nach Abb. 26 auf, dessen Ordinate nach $\ln(\varrho - \varrho_2 / \varrho_0 - \varrho_2)$ geteilt ist, so erreicht man durch Variation von ϱ_2 die Anordnung der Punkte auf einer Geraden. Der vorliegende Erholungsprozess läßt sich also als Exponentialfunktion der Zeit darstellen, die durch Regressionsrechnung ermittelt werden kann, wenn man von den ersten Meßpunkten mit Zeiten $t < 10\ \text{min}$ absieht:

$$\varrho = \varrho_2 + (\varrho_1 - \varrho_2) \exp(-t/\tau_0) \quad (8)$$

Weitere Messungen des gleichen Erholungsvorganges, durchgeführt bei $31,5$ und $40,3^\circ\text{C}$ (Abb. 25) brachten gleichartige Ergebnisse. Auch hier ordnen sich jeweils die ersten Meßpunkte nicht ein.

Der Abfall des elektrischen Widerstandes von ϱ_0 auf ϱ_2 ist demnach zwei verschiedenen Erholungsstufen zuzuordnen. Wie sich später zeigen läßt, entspricht der Übergang von ϱ_0 auf ϱ_1 der in 1.2 beschriebenen Erholungsstufe II. Über ihn kann im Rahmen dieser Arbeit quantitativ wenig ausgesagt werden, da der Ausgangswert ϱ_0 nicht unmittelbar nach der Verformung gemessen werden konnte und demnach um einen unbestimmten Betrag über den ersten Meßwerten der Abb. 25 liegen kann.

Gleichung (8) entspricht der Erholungsstufe III, die sich erwartungsgemäß als Vorgang erster Ordnung erweist. Die Zahlenwerte für ϱ_2 , $\varrho_1 - \varrho_2$ und die Zeitkonstante τ_0 sind in Tab. 4 mit den zugehörigen Auslagerungstemperaturen zusammengestellt:

Temperatur [$^\circ\text{C}$]	ϱ_2 [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	$\varrho_1 - \varrho_2$ [$\text{n}\Omega\cdot\text{cm}$]	τ_0 [s]
21,6	1,7494	3,47	10600
31,5	1,7507	1,88	2340
40,3	1,7514	1,04	775

Tab. 4: Erholungsstufe III. Parameter zu Gleichung (8)

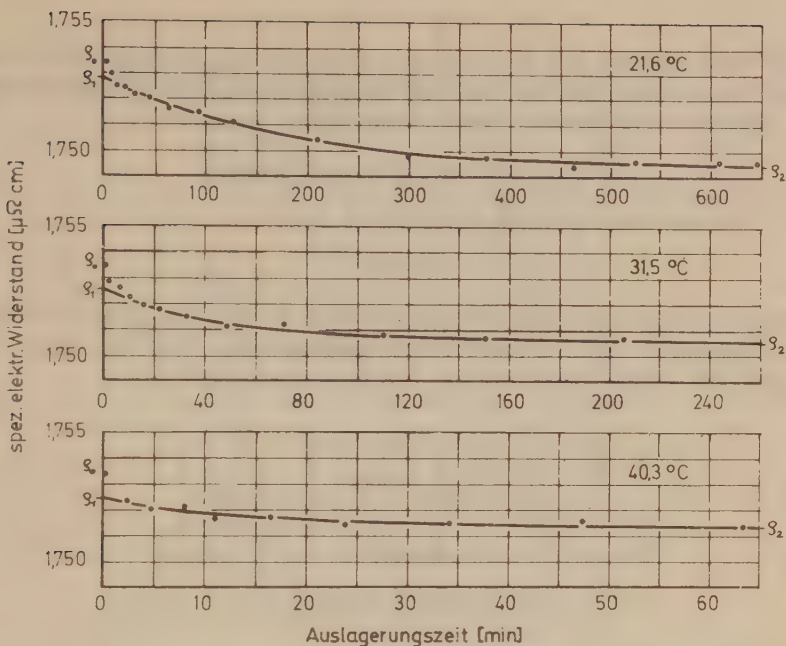


Abb. 25: Erholungsstufen II und III. Spez. el. Widerstand gegen Zeit. Parameter: Auslagerungstemperatur. s_0 , s_1 , s_2 : siehe Seite 32

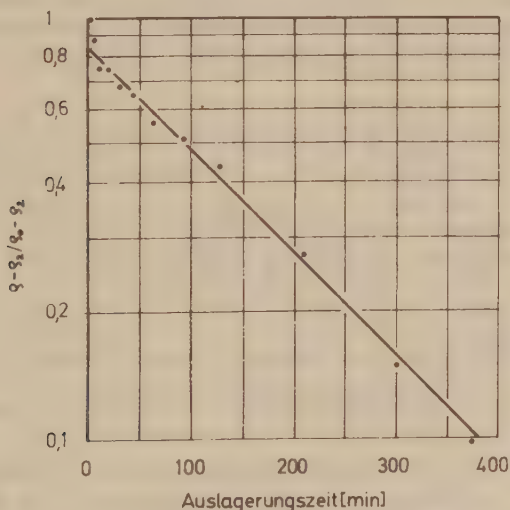


Abb. 26: Erholungsstufen II und III. Auslagerungstemp. 21,6 °C. Widerstandsverlauf in logarithmischer Auftragung

Untersucht man τ_0 als Funktion der Temperatur, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit der von Arrhenius angegebenen Gleichung für thermisch aktivierte Reaktionsabläufe. Es gilt:

$$\ln(\vartheta - \vartheta_2 / \vartheta_1 - \vartheta_2) = - A \cdot t \cdot \exp(-Q/RT) \quad (9)$$

und mit $\ln(\vartheta - \vartheta_2 / \vartheta_1 - \vartheta_2) = -1$ für $t = \tau_0$:

$$A \cdot \tau_0 = \exp(Q/RT) \quad (10)$$

Frequenzfaktor A und Aktivierungsenergie Q sind in Tab. 5 unter Erholungsstufe III angegeben. Der Zusammenhang (10) ist graphisch in Abb. 27 dargestellt und mit III gekennzeichnet.

Erholungsstufe	Q [kcal/gat]	A [s ⁻¹]
III	25,5	$8,2 \cdot 10^{19}$
IV	30,5	$6,9 \cdot 10^{15}$

Tab. 5: Erholungsstufen III u. IV.
Aktivierungsenergie und
Frequenzfaktor

Steigert man die Auslagerungstemperatur weiter, so stößt man bei der hier untersuchten Kupfersorte A auf die folgende Erholungsstufe IV. Der zeitliche Verlauf des spezifischen Widerstandes ist für drei Auslagerungstemperaturen in Abb. 28 dargestellt. Der Abfall verläuft vom Ende der Erholungsstufe III(ϑ_2) auf das tiefere Niveau ϑ_3 .

Auch hier läßt sich analog Gleichung (8) eine Exponentialfunktion angeben, deren Parameter in Tab. 6 zusammengestellt sind.

Temperatur [°C]	ϑ_3 [μΩ·cm]	$\vartheta_2 - \vartheta_3$ [nΩ·cm]	τ_0 [s]
70,3	1,7500	1,49	3730
80,2	1,7502	1,48	1030
90,9	1,7500	1,47	306

Tab. 6: Erholungsstufe IV. Parameter
zu Gleichung (8)

Wie Abb. 27 zeigt, erfüllen Auslagerungstemperatur und Zeitkonstante τ_0 auch Gleichung (10) sehr befriedigend. Die aus diesem Zusammenhang ermittelte Aktivierungsenergie ist mit dem zugehörigen Frequenzfaktor aus Tab. 5 ersichtlich.

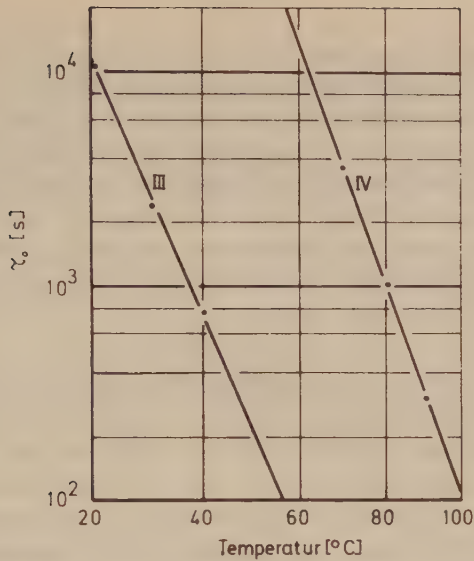


Abb. 27: Erholungsstufen III u. IV
Teilung nach $\ln \tau_0$ und $1/T$

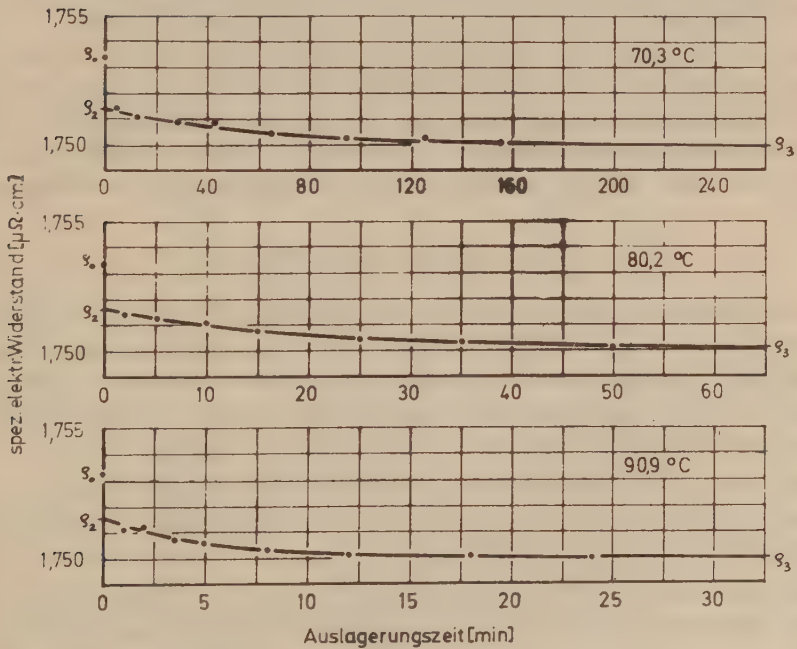


Abb. 28: Erholungsstufe IV. Spez. el. Widerstand gegen Zeit.
Parameter: Auslagerungstemperatur.
 ρ_3 : Widerstand nach Ablauf von Stufe IV

Nimmt man zunächst an, daß Gleichung (10) bis zu Temperaturen von 250°C gilt, so ergeben sich dort Zeitkonstanten τ_0 von 0,06 bzw. 0,76 ms für die Erholungsstufen III bzw. IV. Demnach ist verständlich, daß in diesem Bereich eine zeitliche Auflösung der Erholungsvorgänge auch die Möglichkeiten der vorhandenen Glühvorrichtung wesentlich übersteigt. Auch eine denkbare Verminderung der Aktivierungsenergien mit steigender Temperatur, wie sie im Rahmen der Arbeit für die Rekristallisation gefunden wurde (siehe 4.4), ändert hier nichts.

4.3 Rekristallisation bei Temperaturen < 250°C, Kupfersorte A

Steigert man die Auslagerungstemperatur weiter, so setzt ab etwa 140°C Rekristallisation ein. Sie ist wegen der drastischen Verminderung der Versetzungsdichte mit einem erheblich größeren Abfall des spezifischen elektrischen Widerstandes als die Erholung verbunden. Abb. 29 zeigt den Verlauf für drei verschiedene Temperaturen. Analog zu Abschnitt 4.2 ist der dem Ende der Erholung entsprechende Wert wieder mit ϱ_3 bezeichnet. Dem vollständig rekristallisierten Material entspricht der Widerstand ϱ_4 .

Während des Ablaufes der Rekristallisation besteht das Gefüge teilweise aus neugebildeten Körnern niedrigen elektrischen Widerstandes, während der Rest des noch nicht aufgezehrten Volumens hohen Widerstand besitzt. Von außen mißt man einen mittleren Wert, dessen Zeitabhängigkeit der folgenden Beziehung genügt 19):

$$\varrho = \varrho_4 + (\varrho_3 - \varrho_4) \exp[-(t/\tau_0)^n]; n > 1 \quad (11)$$

Die Überprüfung der Gültigkeit von Gleichung (11) kann in einem Diagramm erfolgen, dessen Achsen nach $\ln \ln [(\varrho - \varrho_4)/(\varrho_3 - \varrho_4)]$ bzw. $\ln(t/\tau_0)$ geteilt sind (Abb. 30). Die Meßwerte ergeben, sofern sie der Beziehung gehorchen, hierin eine Gerade, wie durch zweimaliges Logarithmieren von (11) gezeigt werden kann.

Daß dies nur im Bereich $1 \geq (\varrho - \varrho_4)/(\varrho_3 - \varrho_4) \geq 0,3$ gilt, ist aus Abb. 30 ersichtlich. Die festgestellten Abweichungen liegen weit außerhalb der Meßunsicherheit.

Die lichtmikroskopische Untersuchung in verschiedenen Stadien der Rekristallisation (Abb. 31) zeigt die Ursache. Bei einer

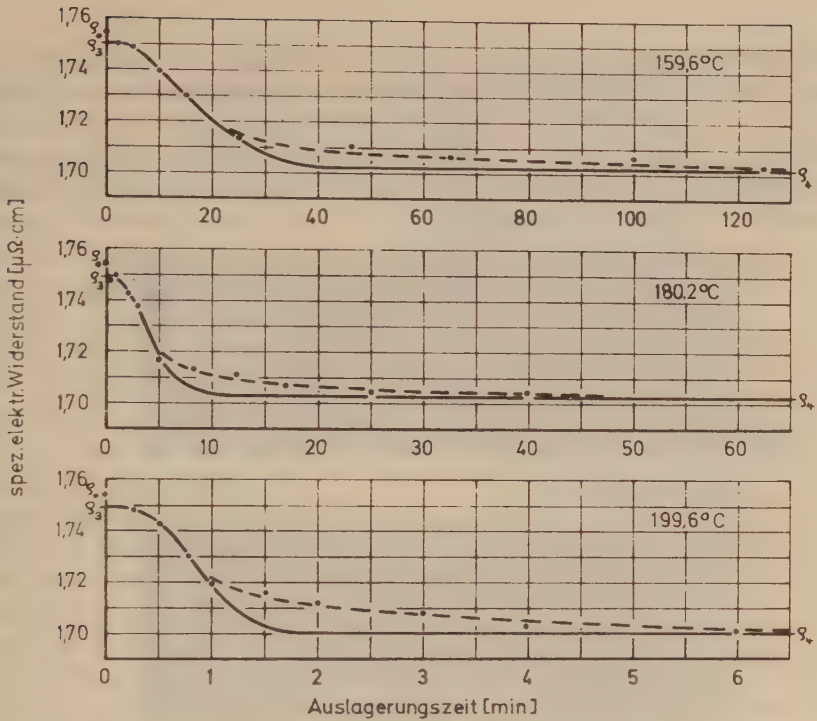


Abb. 29: Rekristallisation (Stufe Va). Spez. elektr. Widerstand gegen Zeit. Parameter: Auslagerungstemperatur
 s_4 : Widerstand nach Ablauf der Rekristallisation

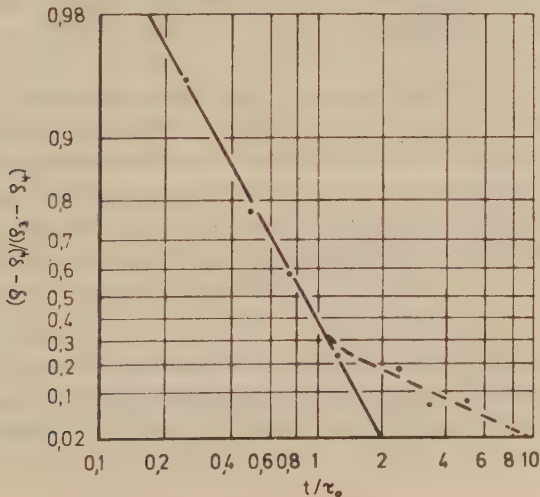
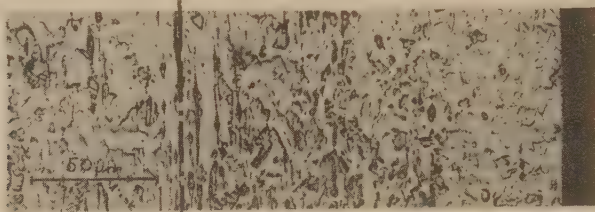
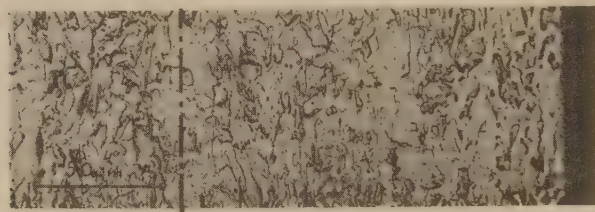


Abb. 30: Widerstandsverlauf während der Rekristallisation bei 159,6°C in doppeltlogarithmischer Auftragung

Auslagerungstemperatur von $159,6^{\circ}\text{C}$ ist nach 25 min, also etwa bei Beginn der festgestellten Abweichung, der Probenkern im Gegensatz zur restlichen Querschnittsfläche noch nicht rekristallisiert. Die ursprüngliche Verformungsstruktur ist noch deutlich sichtbar. Sie verschwindet erst nach der wesentlich längeren Zeit von etwa 100 min vollständig.



$159,6^{\circ}\text{C}$ 25 min



$159,6^{\circ}\text{C}$ 100 min

Abb. 31: Teilweise und vollständig rekristallisiertes Gefüge. Probenachse strichpunktliert

Zur Deutung dieser Feststellung sollen zwei Vorschläge zur Diskussion gestellt werden: Es ist bekannt, daß horizontal gegossene Drahtbarren, aus einem solchen wurden die Proben der Kupfersorte A hergestellt, im Gegensatz zu den oberflächennahen Gebieten im Kern extrem grobkörniges Gefüge aufweisen. Es wäre denkbar, daß hierdurch noch bei Drahtdurchmessern von 0,3 mm, wie im vorliegenden Fall, Unterschiede im Rekristallisationsverhalten verursacht werden.

Für wahrscheinlicher hält der Verfasser jedoch folgende Erklärung: O.Pawelski ²⁰⁾ hat mit Hilfe der Plastizitätstheorie unter Annahme eines ideal starr/plastischen Körpers den Spannungszustand beim Ziehen durch Düsen berechnet (Abb. 32). Es zeigt sich,

daß eine Zone mit Zugspannung im Kern durch eine Fläche reiner Schubspannung von dem äußeren Bereich mit Druckbeanspruchung getrennt wird. Der Verformungsmechanismus ist im gesamten Drahtquerschnitt also zweifellos nicht gleichartig, was zu abweichendem Rekristallisationsverhalten führen könnte. Die Zone der Zugspannung im Kern entspräche dann dem Bereich verspäteter Rekristallisation. Zweifellos wären hier zur Klärung noch weitere Arbeiten erforderlich, die angesichts der technischen Bedeutung des Problems sicher gerechtfertigt erscheinen.

Die Rekristallisationskurven nach Abb. 29 stellen deshalb die Überlagerung zumindest zweier Weibull-Funktionen nach Gleichung (11) dar. Da insbesondere im Temperaturbereich $\geq 250^{\circ}\text{C}$ (Abschnitt 4.4) die Reproduzierbarkeit der Messungen nicht mehr ausreicht, um Kern und übrigen Probenquerschnitt getrennt mit befriedigender Genauigkeit nach gemeinsamen Meßkurven zu analysieren, wurde hierauf verzichtet. Tabelle 7 enthält deshalb die Parameter für Gleichung (11), berechnet aus dem Verlauf der Meßkurven von φ_3 aus bis zu der mehrfach diskutierten Abweichung. Die auf diese Weise erhaltenen Abhängigkeiten sind in Abb. 29 ausgezogen eingetragen.

Wie Abb. 33 zeigt, erfüllen die so erhaltenen Zeitkonstanten τ_0 gut die Arrhenius-Beziehung (10). Die hieraus berechnete Aktivierungsenergie Q_R , sowie der Frequenzfaktor A sind Tabelle 8 zu entnehmen.

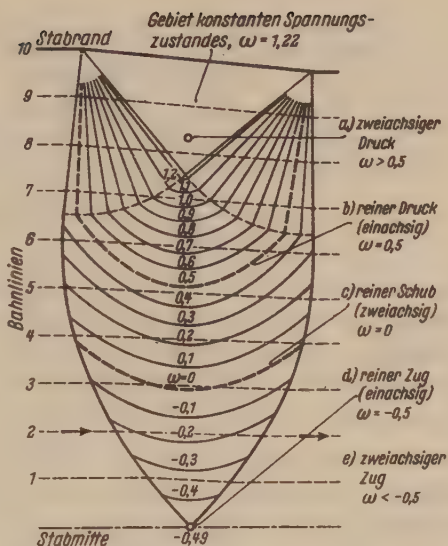


Abb. 32: Spannungszustand in einer Ziehduese nach Pawelski (20)

Temperatur [°C]	ρ_s [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	$\rho_s - \rho_b$ [$n\Omega\cdot\text{cm}$]	τ_s [s]	n -
159,6	1,702	48	1200	2,12
180,2	1,703	45	288	2,55
199,6	1,700	49	59	2,65

Tab. 7: Rekristallisation (Stufe Va). Parameter zu Gleichung (11)

Im vollständig rekristallisierten Zustand wurden außerdem Bruchfestigkeit (σ_B), Bruchdehnung (δ_B) und 0,2 %-Streckgrenze ($\sigma_{0,2}$) bestimmt, um Vergleiche mit den entsprechenden Werten nach Rekristallisation bei hohen Temperaturen ziehen zu können. Diese Daten sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Weiterhin wurde die mittlere Korngröße gemessen. Sie beträgt im rekristallisierten Zustand etwa $150 \mu\text{m}^2$. An den gleichen Proben erhaltene Debye-Scherrer-Aufnahmen bestätigten die vollständige Rekristallisation, zeigten jedoch keine Textur.

Erholungsstufe	Q_R [kcal/gat]	A [s ⁻¹]
V _d	30,8	$2,6 \cdot 10^{12}$

Tab. 8: Rekristallisation (Stufe Va). Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor

Temperatur [°C]	Zeit [min]	σ_B [kp·mm ⁻²]	$\sigma_{0,2}$ [kp·mm ⁻²]	δ_B [%]
159,6	125	25,0	9,95	40,7
180,2	40	25,6	10,25	39,9
199,6	6	24,9	9,83	40,6

Tab. 9: Rekristallisierter Zustand. Bruchfestigkeit, Streckgrenze und Bruchdehnung

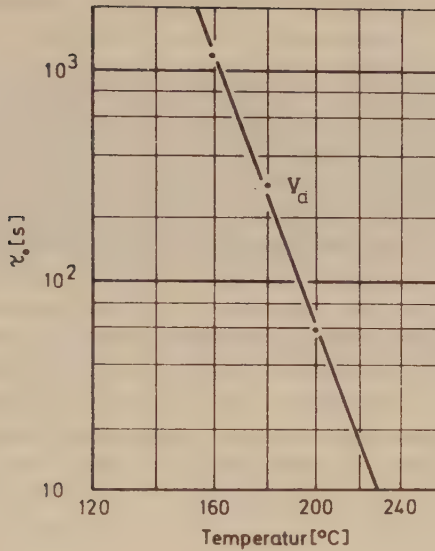


Abb. 33: Rekristallisation (Stufe Va).
Teilung nach $\ln t_d$ und $1/T$

4.4 Kurzzeit-Rekristallisation bei Temperaturen $\geq 250^\circ\text{C}$, Kupfersorte A

Die Untersuchung der Rekristallisation bei hohen Temperaturen und entsprechend kurzen Zeiten ist nach 1.3 das Thema der vorliegenden Arbeit. Die nachstehend beschriebenen Messungen überstreichen deshalb den gesamten möglichen Arbeitsbereich der in 2.1 beschriebenen Apparatur. Dieser ist einerseits durch die Empfindlichkeit der Photozelle, andererseits durch die Meßgenauigkeit für die Glühzeit begrenzt. Die hier untersuchte Kupfersorte A ergab ein Temperaturintervall von $250\text{--}450^\circ\text{C}$, das in Schritte von 50 grd aufgeteilt wurde. Die Glühzeit überstrich in 8 Stufen den Bereich von $20\text{--}1000\text{ ms}$, so daß insgesamt 40 Zustände, von wenigen Ausnahmen abgesehen, mehrfach untersucht wurden. Die Meßpunkte der folgenden Diagramme entsprechen den jeweiligen Mittelwerten.

4.4.1 Spezifischer elektrischer Widerstand

Der spezifische elektrische Widerstand fällt nach Abb. 34 vom Ausgangswert ϱ_0 in nicht meßbar kurzen Zeiten auf das Erholungsniveau ϱ_3 ab. Gegenüber Abschnitt 4.3 fällt hier jedoch eine starke Abhängigkeit dieses Wertes von der Glüh Temperatur auf, was Anlaß für weitere Untersuchungen war (Abschnitt 4.4.3).

Die danach einsetzende Rekristallisation ergibt einen ähnlichen Verlauf der Kurven wie in Abschnitt 4.3. Der Anfangsteil mit nahezu horizontaler Tangente entspricht der Keimbildungsperiode (Abschnitt 4.4.3). Im Bereich des Wachstums der neu gebildeten Körner fällt hierauf der Widerstand ab. Schließlich beginnt in der Endphase die gegenseitige Berührung der wachsenden Kristalle. Das restliche, in den verbleibenden Zwickeln befindliche verformte Gefüge wird aufgezehrt. Die Widerstandsänderung erfolgt hier zunehmend langsamer, um schließlich den Wert ϱ_4 des rekristallisierten Materials zu erreichen.

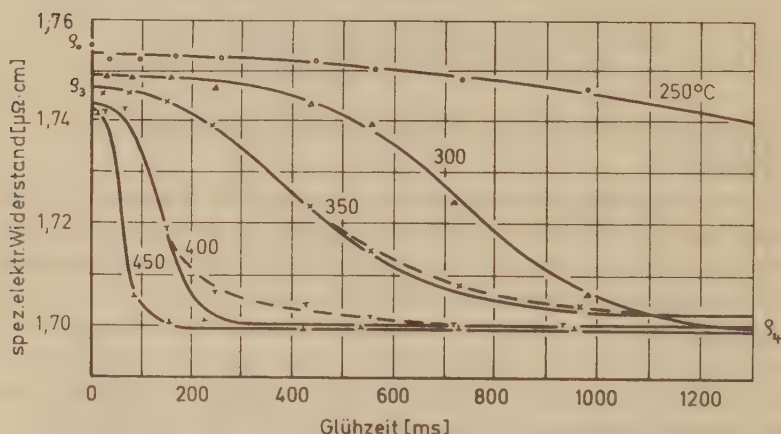


Abb. 34: Kurzzeitrekristallisation (Stufe Vb). Spezifischer elektrischer Widerstand gegen Glühzeit. Parameter: Glüh Temperatur

Die Analyse der Meßwerte zeigt gute Übereinstimmung mit Gleichung (11). Allerdings sind auch hier teilweise Abweichungen gegen Ende

der Rekristallisation festzustellen. Sie entsprechen, wie in 4.3 beschrieben, wieder einer verzögerten Rekristallisation im Kern (Abb. 35).

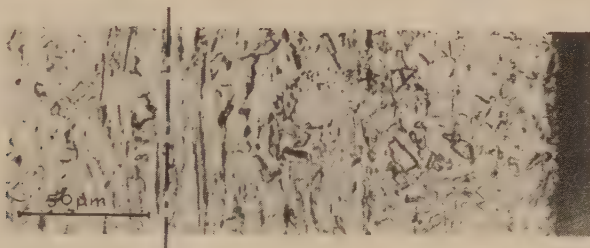


Abb. 35: Kurzzeitrekristallisation 400°C
250 ms. Verzögerte Rekristallisation im Drahtkern

Die in Tab. 10 zusammengestellten Parameter zu Gleichung (11) wurden wieder durch Regressionsrechnung in einem Koordinatensystem $\ln \ln(\varrho - \varrho_4) / (\varrho_3 - \varrho_4)$ gegen $\ln t / \tau_0$ bestimmt. Ein Beispiel dieser Darstellungsweise zeigt Abb. 36 für 350°C Glühtemperatur.

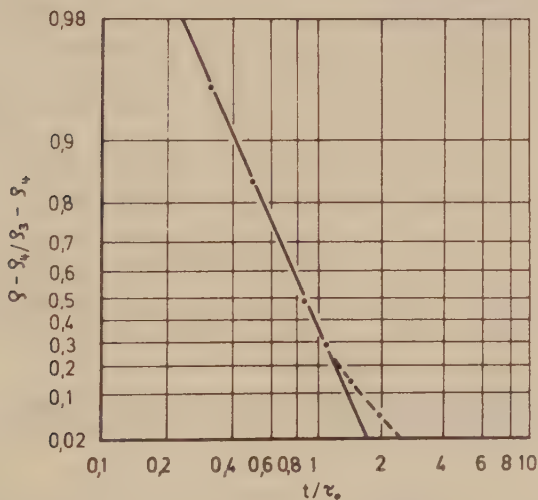


Abb. 36: Widerstandsverlauf während der Rekristallisation bei 350°C in doppeltlogarithmischer Auftragung

Temperatur [°C]	ρ_0 [$\mu\Omega \text{ cm}$]	$\rho_0 - \rho_{\infty}$ [$n\Omega \cdot \text{cm}$]	τ_0 [ms]	n
250	1,700	54	2900	1,82
300	1,700	49	805	3,63
350	1,702	45	495	2,43
400	1,700	43	160	2,91
450	1,699	44	70	-3

Tab. 10: Kurzzeitrekristallisation (Stufe Vb).
Parameter zu Gleichung (11)

Die Meßergebnisse der Abb. 34 sind in Abb. 37 nochmals in anderer Darstellung gezeigt. Durch Interpolation wurde die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Glühtemperatur für einige feste Glühzeiten ermittelt. Hier ist die bereits erwähnte Beziehung zwischen Lage des Erholungsniveaus und Glühtemperatur besonders deutlich zu erkennen.

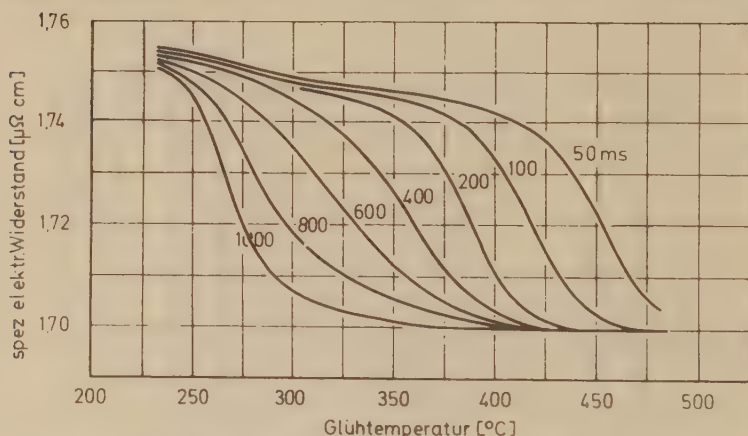


Abb. 37: Kurzzeitrekristallisation (Stufe Vb). Spezifischer elektrischer Widerstand gegen Glühtemperatur.
Parameter: Glühzeit

Die Analyse der Zeitkonstanten τ_0 nach Tab. 10 zeigt eine brauchbare Übereinstimmung mit der Reaktionsgleichung (10). Die hieraus berechnete Aktivierungsenergie Q_R weicht jedoch, ebenso

wie die Frequenzkonstante A , stark von den bei niedrigen Temperaturen erhaltenen Werten (Tab. 8) ab. Beide liegen hier wesentlich niedriger (Tab. 11):

Erholungsstufe	Q_R [kcal/gat]	A [s ⁻¹]
V_b	14,2	$2,7 \cdot 10^5$

Tab. 11: Kurzzeitrekristallisation (Stufe V_b). Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor

Der Befund ist in Abb. 38 graphisch dargestellt. Eingetragen sind auch die Meßpunkte der Abb. 33 für den Temperaturbereich 150–200°C. Bei etwa 250°C ist ein Knick festzustellen. Die Rekristallisation verläuft im Temperaturbereich $< 250^\circ\text{C}$ wesentlich verzögert, wenn man mit den zu tiefen Temperaturen extrapolierten Werten des Bereiches 250–450°C vergleicht. Dieser Effekt wird in Abschnitt 5 ausführlich diskutiert.

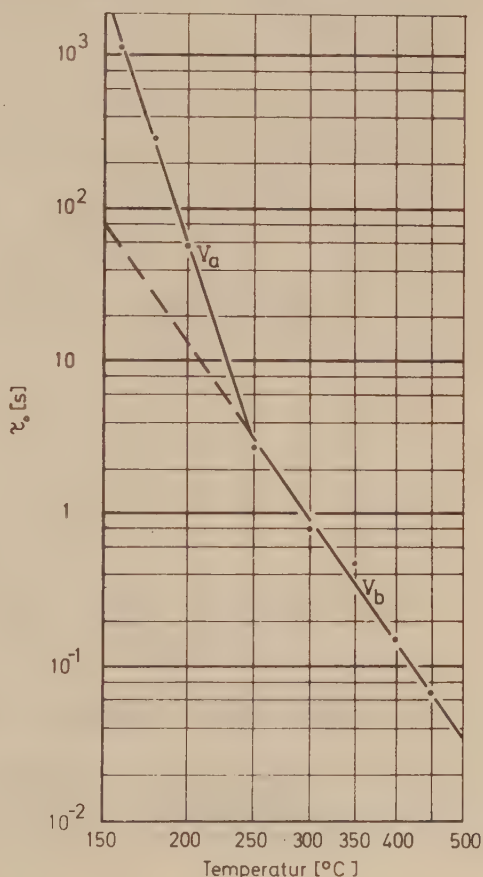


Abb. 38: Rekristallisation (Stufen V_a u. V_b). Teilung nach $\ln \tau_0$ und $1/T$

4.4.2 Streckgrenze, Bruchfestigkeit und -dehnung

Alle für die Bestimmung des elektrischen Widerstandes nach 4.4.1 verwendeten Proben wurden anschließend einer Zerreiprfung unterzogen. Abb. 39 zeigt die 0,2 %-Streckgrenze in Abhängigkeit von Glühzeit und -temperatur. Auch hier erkennt man, allerdings erst ab 300°C Glühtemperatur, ein gut ausgeprägtes Erholungs-niveau. Die Darstellung der gleichen Meßwerte gegen die Glüh-temperatur mit der Glühzeit als Parameter (Abb. 40) zeigt ähnliche Verhältnisse. Die Streckgrenze sinkt mit steigender Temperatur im Zeitbereich 50-200 ms zunächst auf ein flach geneigtes Plateau, um erst danach auf den Wert des rekristallisierten Zustandes abzufallen.

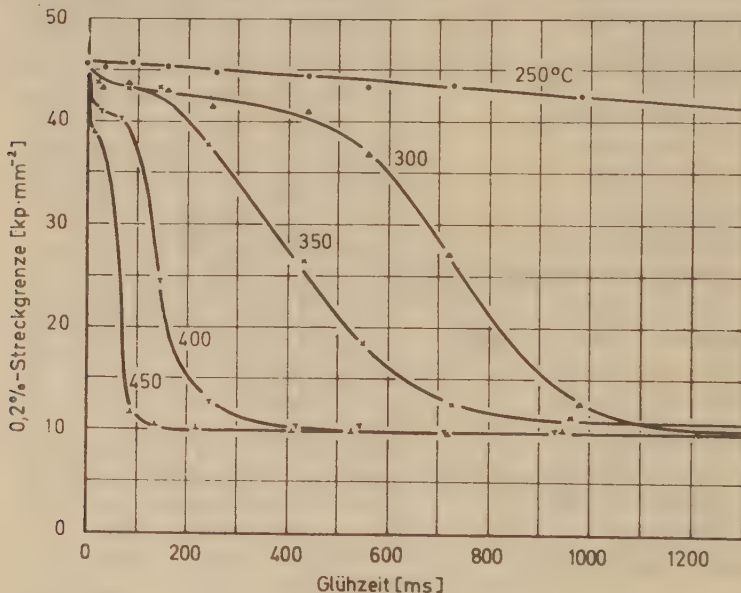


Abb. 39: Kurzzeitrekristallisation. 0,2 %-Streckgrenze gegen Glühzeit. Parameter: Glühtemperatur

Die Bruchfestigkeit (Abb. 41) verläuft analog der Streckgrenze. Auch hier sind Erholungsplateaus zu erkennen. Der Endwert wird bei etwa $25 \text{ kp} \cdot \text{mm}^{-2}$ erreicht.

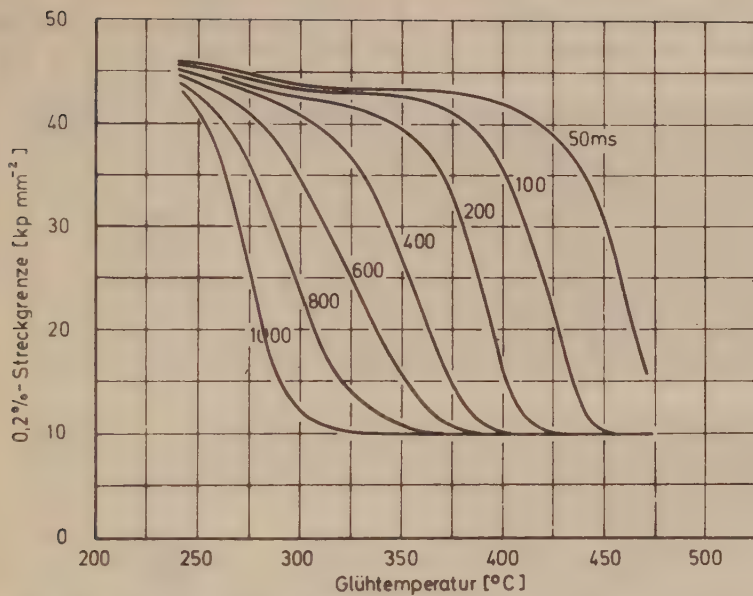


Abb. 40: Kurzzeitrekristallisation. 0,2 %-Streckgrenze gegen Glühtemperatur. Parameter: Glühzeit

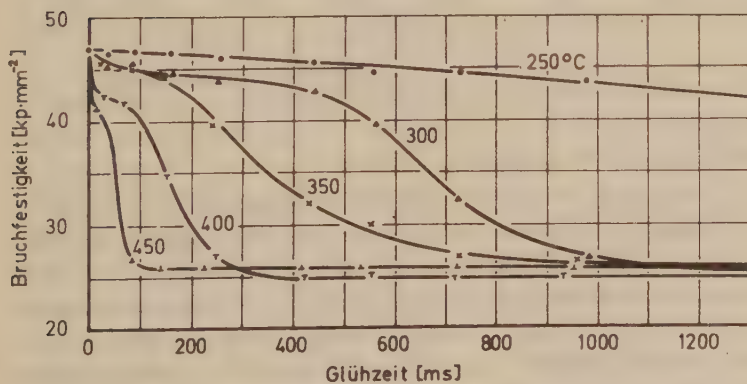


Abb. 41: Kurzzeitrekristallisation. Bruchfestigkeit gegen Glühzeit. Parameter: Glühtemperatur

Bei der Bruchdehnung (Abb. 42) spielen sich die Erholungsvorgänge ausnahmslos im Bereich $< 1\%$ ab und entziehen sich deshalb weitgehend der Messung. Die Werte steigen erst an, wenn nach Abschluß der Keimbildung elektrischer Widerstand, Streckgrenze und Bruchfestigkeit stärker abzufallen beginnen.

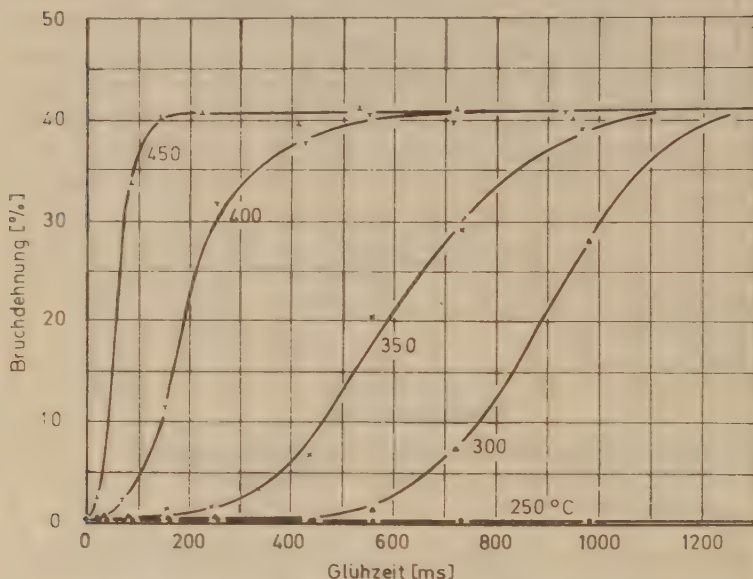


Abb. 42: Kurzzeitrekristallisation. Bruchdehnung gegen Glühzeit. Parameter: Glühtemperatur

4.4.3 Erholungsniveau und Keimbildung

Das in 4.4.1 und 4.4.2 beschriebene Erholungsniveau stellt zugleich den Endzustand der Erholungsphase und den Beginn der Rekristallisation dar. In ihm erfolgt demnach die für den weiteren Ablauf entscheidende Keimbildung und die verbliebenen Fehlstellen beeinflussen das anschließende Kornwachstum. Im Rahmen dieser Arbeit sollte deshalb diesem Zustand entsprechende Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Röntgenbeugungsaufnahmen von Proben, die bei 350°C 120 ms geglüht wurden (Abb. 43a), zeigen noch keine Anzeichen für Keimbildung.

Trotzdem der gewählte Zustand in Höhe des Erholungsniveaus lag, waren die Keime noch zu klein, um erkennbare Reflexe zu liefern. Sie werden erst nach etwa 240 ms schwach sichtbar (Abb. 43b).

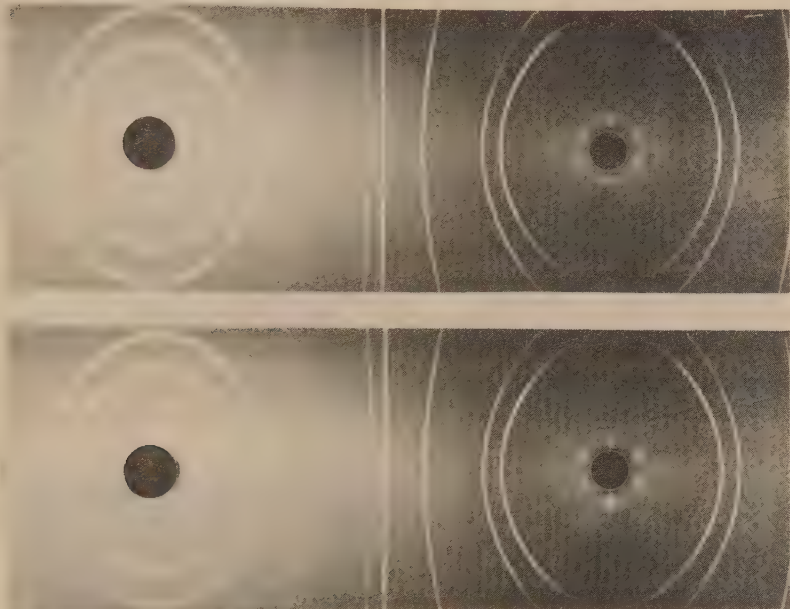


Abb. 43: Debye-Scherrer-Aufnahmen. Glühtemperatur 350°C .
Glühzeit a) 120 ms b) 240 ms

Die Aufnahme Abb. 43a) wurde mit Aufnahme Abb. 23 (kaltverformter Zustand) hinsichtlich Aufspaltung der (331) -Reflexe in die $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ entsprechenden Komponenten untersucht. Die Analyse erfolgte photometrisch. Abb. 44 zeigt das Ergebnis. Die Unterschiede beider Linienprofile sind nicht erheblich, so daß eine ausgeprägte Polygonisation nicht nachzuweisen war.

Proben im Bereich des Erholungsplateaus wurden außerdem elektronenmikroskopisch untersucht. In Abb. 45 sind einige Aufnahmen zusammengestellt. Die Drähte waren 50 ms bei 350°C geglüht. Es zeigte sich, daß Polygonisation nur sehr selten und wenig ausgeprägt auftritt. Der Befund der Debye-Scherrer-Aufnahmen wurde also in dieser Beziehung bestätigt.

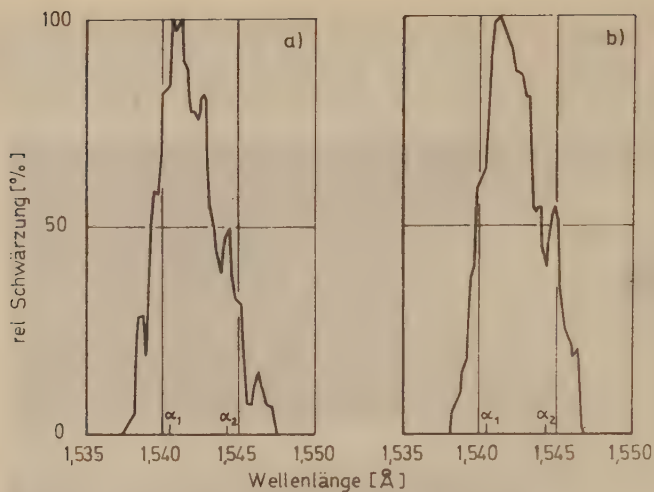


Abb. 44: Linienprofile der (331)-Reflexe.
 a) kaltverformter Zustand
 b) gegläht 350°C 120 ms
 Erklärung im Text

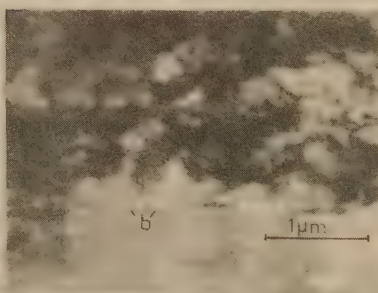
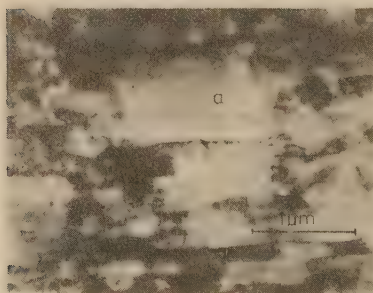
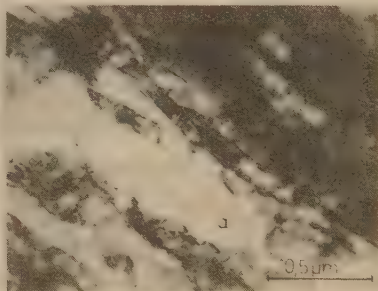
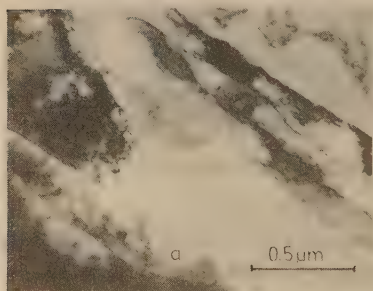


Abb. 45: Glühung 350°C, 50 ms. a) Rekristallisationskeime.
 b) Keimbildung durch Zusammenwachsen von Zellen
 nach Mima u.a. 10)

Die Versetzungsdichte erscheint in Teilbereichen vermindert. Quantitative Aussagen sind jedoch hier nicht zu erhalten, da die Dicke der Präparate nicht bestimmt wurde.

Rekristallisationskeime sind in diesem Stadium bereits vorhanden. Die Größe erreicht maximal etwa $1,5 \mu\text{m}$. Sie sind von länglicher Form und liegen parallel zu den Verformungsbändern. Auch der von Mima u.a. ¹⁰⁾ beschriebene Keimbildungsmechanismus kann beobachtet werden (Abb. 45).

Nach Abb. 38 verläuft die Rekristallisation oberhalb 250°C mit verminderter Aktivierungsenergie. In diesem Bereich zeigt sich gleichzeitig das mehrfach besprochene Erholungsplateau (Abb. 34), dessen Höhe zudem temperaturabhängig ist. Es lag deshalb die Vermutung nahe, daß der im Erholungsplateau vorliegende Zustand des Materials die nachfolgende Rekristallisation erleichtert. Ist dies der Fall, so sollten im Temperaturbereich $> 250^\circ\text{C}$ vorerholte Proben anschließend auch unter 250°C beschleunigt rekristallisieren.

Wie Abb. 46 zeigt, konnte durch entsprechende Versuche nachgewiesen werden, daß der vermutete Zusammenhang nicht existiert. Die Unterschiede der Aktivierungsenergie sind, wie in Abschnitt 5 gezeigt wird, durch die in Kupfersorte A vorhandenen Verunreinigungen bedingt.

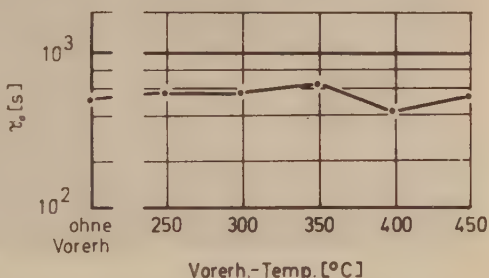


Abb. 46: Vorerholung und anschließende Rekristallisation bei 180°C . Zeitkonstante τ_0 nach Gleichung (11) gegen Vorerholungs-Temperatur

4.4.4 Rekristallisierter Zustand

Eine Reihe von Eigenschaften des rekristallisierten Zustandes gehen bereits aus den Abschnitten 4.4.1 und 4.4.2 hervor. Folgende ergänzende Untersuchungen wurden außerdem durchgeführt:

Nach Abb. 47 zeigt das durch Kurzzeitrekristallisation entstehende Gefüge keine Unterschiede zu niedrigeren Glühtemperaturen. Die mittlere Korngröße liegt ebenfalls bei $150 \mu\text{m}^2$.

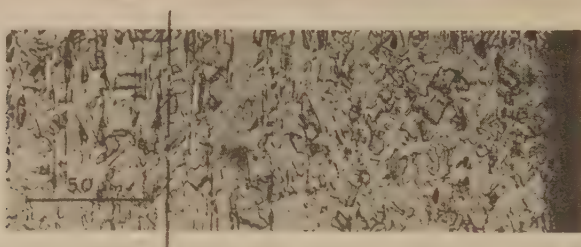


Abb. 47: Kurzzeitrekristallisation 350°C
950 ms, rekristallisierter Zustand.
Probenachse strichpunktiert

Auch hinsichtlich der Textur stimmt der Befund völlig überein. Debye-Scherrer-Aufnahmen (Abb. 48) zeigen keine Vorzugsorientierung.

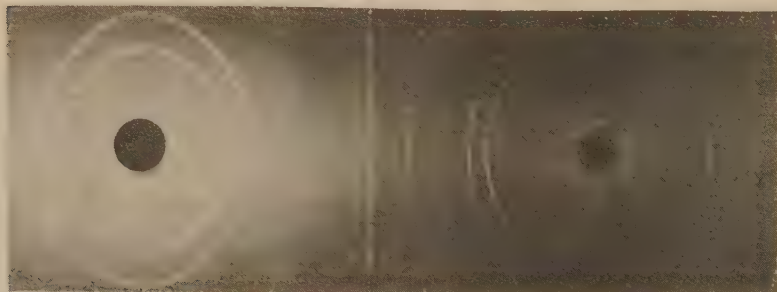


Abb. 48: Debye-Scherrer-Aufnahme. Kurzzeitrekristallisation
 350°C 950 ms, rekristallisierter Zustand

Ferner wurden einige Proben im Elektronenmikroskop durchmustert (Abb. 49). Sie zeigen die erwartete sehr niedrige Versetzungsdichte. Rekristallisationszwillinge sind in großer Zahl vorhanden.



Abb. 49: Kurzzeitrekristallisation 350°C 950 ms, rekristallisierten Zustand

4.5 Rekristallisation, Kupfersorte B

Kupfersorte A stellt nach 3.1 ein technisches Material dar. Ihre Verunreinigungen liegen in einer Größenordnung, die nach Abb. 4 bereits sehr erhebliche Wirkungen auf das Rekristallisationsverhalten zeigen muß. Zu bedenken ist hierbei jedoch, daß der gleichzeitig anwesende Sauerstoff diesen Effekt teilweise wieder kompensiert ¹²⁾. Um eine Abschätzung des Einflusses der Verunreinigungen auf das Kurzzeit-Rekristallisationsverhalten zu ermöglichen, sollte deshalb ein Teil der Messungen an dem reineren Material B wiederholt werden.

Abb. 50 zeigt die Zeitabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes während der Rekristallisation bei 159, 180,1 und 199°C. Der prinzipielle Verlauf entspricht dem bei Material A

gefundenen, einschließlich der auch hier festgestellten Verzögerung im Drahtkern. Die Auswertung erfolgte wieder nach Gleichung (11). Die so berechneten Kurven wurden ausgezogen eingetragen. Die zugehörigen Parameter sind in Tab. 12 enthalten:

Temperatur [°C]	ρ_0 [μΩ·cm]	$\rho_0 - \rho_\infty$ [nΩ·cm]	τ_0 [s]	n
159,0	1,719	38	$2,7 \cdot 10^3$	2,10
180,1	1,719	38	$5,2 \cdot 10^2$	1,82
199,0	1,719	37	$2,0 \cdot 10^2$	2,27
250	1,710	49	$1,5 \cdot 10^1$	2,00
300	1,710	46	$2,3 \cdot 10^0$	2,35
350	1,710	47	$8,0 \cdot 10^{-1}$	2,66
400	1,710	45	$2,8 \cdot 10^{-1}$	2,13
450	1,710	45	$1,2 \cdot 10^{-1}$	2,94

Tab. 12: Rekristallisation (Stufen Va u. Vb).
Parameter zu Gleichung (11)

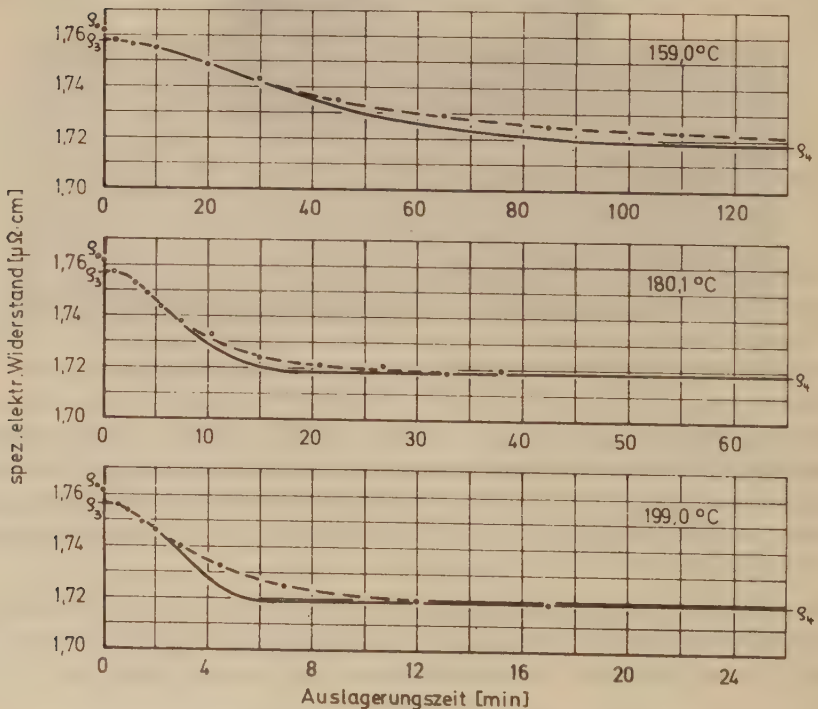


Abb. 50: Rekristallisation (Stufe Va). Spez. elektr. Widerstand gegen Zeit. Parameter: Auslagerungstemperatur

Die im rekristallisierten Zustand gemessenen Festigkeitseigenschaften sind in Tab. 13 zusammengestellt, ergänzt durch die entsprechenden Daten des kaltverformten Materials.

Temperatur [°C]	Zeit [min]	σ_s [kp·mm ²]	$\sigma_{0.2}$ [kp·mm ²]	δ_5 [%]
ziehhart	-	45,5	44,5	-0,5
159,0	150	24,4	8,9	41,0
180,1	38	24,9	9,1	39,8
199,0	17	24,3	8,6	40,7

Tab. 13: Kaltverformter u. rekristallisierter Zustand. Bruchfestigkeit, Streckgrenze und Bruchdehnung

Die im Temperaturbereich von 250–450°C durchgeführte Kurzzeitrekristallisation ergibt einen zeitlichen Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes nach Abb. 51. Das bei Material A gefundene Erholungsniveau ist ebenfalls vorhanden. Die starke Abhängigkeit seiner Lage von der Glüh Temperatur kann jedoch zumindest zwischen 300 und 450°C nicht festgestellt werden.

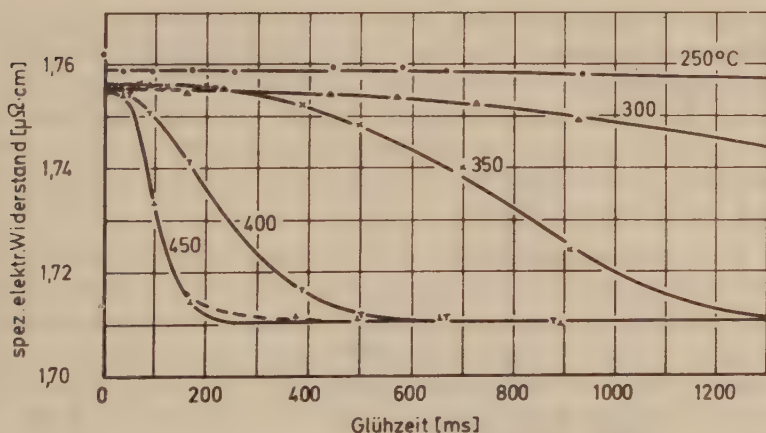


Abb. 51: Kurzzeitrekristallisation (Stufe Vb). Spezifischer elektrischer Widerstand gegen Glühzeit. Parameter: Glüh Temperatur

Auch hier wurde aus den Meßwerten die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Glühtemperatur für mehrere feste Glühzeiten berechnet. Die Ergebnisse sind Abb. 52 zu entnehmen.

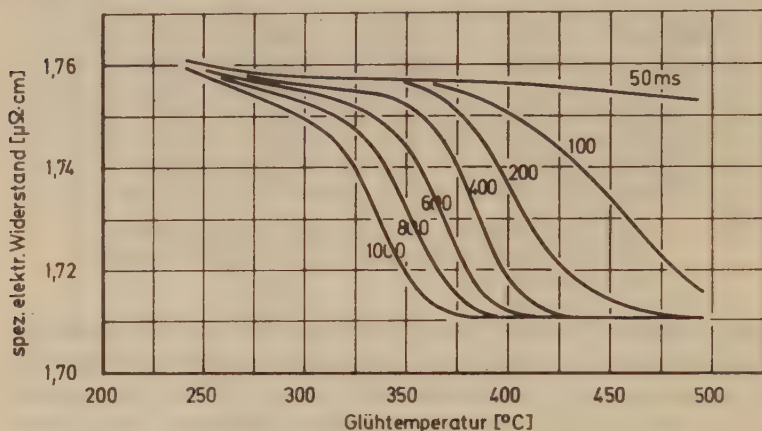


Abb. 52: Kurzzeitrekristallisation (Stufe Vb). Spezifischer elektrischer Widerstand gegen Glühtemperatur.
Parameter: Glühzeit

Die schon beim spezifischen elektrischen Widerstand festgestellte geringere Abhängigkeit der Lage des Erholungsniveaus von der Glühtemperatur wurde auch an der 0,2 %-Streckgrenze gefunden, wie ein Vergleich der Abbildungen 53 und 39 zeigt. Ähnliche Unterschiede zeigen sich in den Darstellungen Abb. 54 und 40. Eine Diskussion ihrer Ursachen wird, wie für den elektrischen Widerstand, in Abschnitt 5 gegeben.

Die rechnerische Behandlung der Zeitabhängigkeit des elektrischen Widerstandes während der Kurzzeitrekristallisation wurde wieder nach Gleichung (11) durchgeführt. Die zugehörigen Parameter sind ebenfalls in Tab. 12 enthalten. Wie ein Vergleich mit Kupfersorte A ergibt (Tab. 10), rekristallisiert Sorte B trotz höherer Reinheit bei gleichen Temperaturen langsamer. Dies gilt auch für den Temperaturbereich unter 250 $^{\circ}\text{C}$.

Die Abhängigkeit der Zeitkonstanten τ_0 (nach Tab. 12) von der Glühtemperatur ist in Abb. 55 dargestellt. Auch hier erfüllen die Werte die Arrhenius-Beziehung nur innerhalb zweier Tempera-

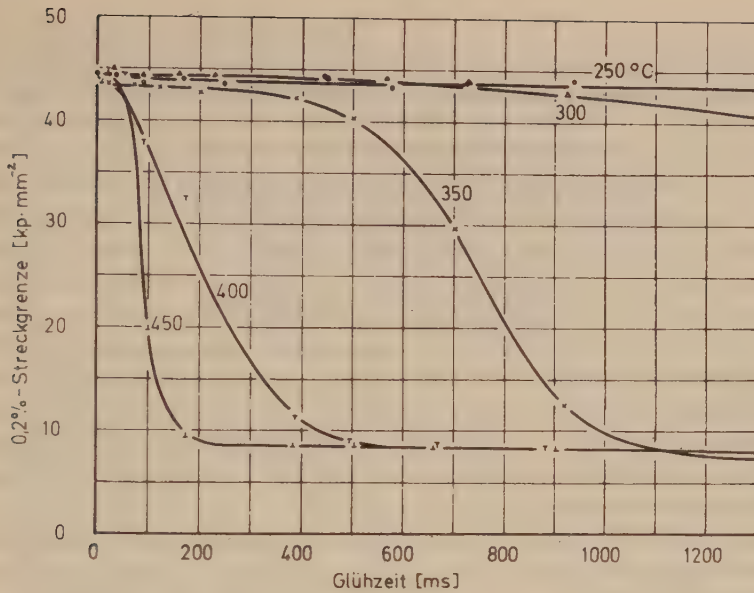


Abb. 53: Kurzzeitrekristallisation. 0,2 %-Streckgrenze gegen Glühzeit. Parameter: Glühtemperatur

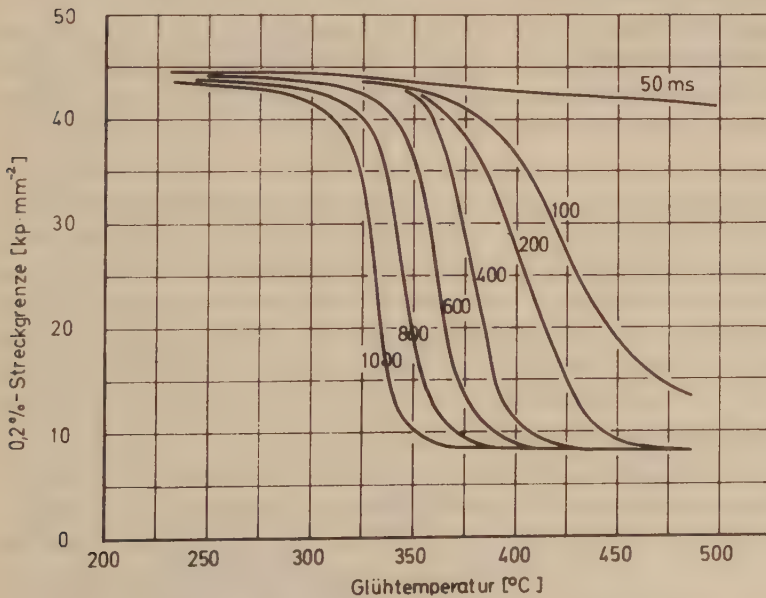


Abb. 54: Kurzzeitrekristallisation. 0,2 %-Streckgrenze gegen Glühtemperatur. Parameter: Glühzeit

turbereiche, wobei sich Aktivierungsenergie Q_R und Frequenzfaktor A in ähnlicher Weise unterscheiden, als bei Kupfersorte A (Tab. 14):

Erholungsstufe	Q_R [kcal/gat]	A [s ⁻¹]
V_a	26,2	$5,9 \cdot 10^9$
V_b	15,8	$5,0 \cdot 10^5$

Tab. 14: Rekristallisation. Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor

An Kupfersorte B wurde der kaltverformte und ein erholter Zustand ebenfalls elektronenmikroskopisch untersucht. Der Befund zeigt keine Unterschiede gegen Material A. Das gleiche gilt für Debye-Scherrer-Aufnahmen des rekristallisierten Zustandes. Auch hier wurde keine Vorzugsorientierung festgestellt.

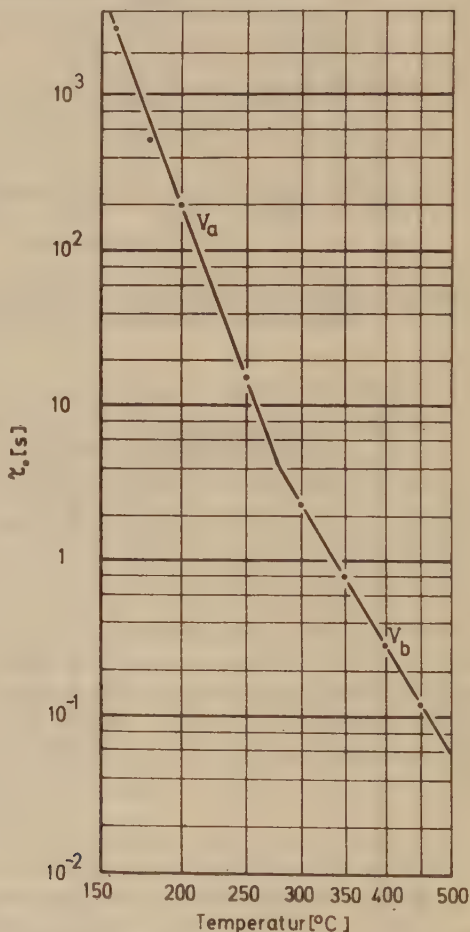


Abb. 55: Rekristallisation (Stufen V_a u. V_b). Teilung nach $\ln A$ und $1/T$

5. Diskussion der Ergebnisse

In Abschnitt 4.1 wurde gezeigt, daß die Textur des kaltverformten Zustandes der hier untersuchten Kupfersorte A wesentlich schwächer ausgeprägt erscheint und anders orientiert ist, als auf Grund vorliegender Arbeiten 2) 18) angesichts des hohen Verformungsgrades zu erwarten war. Es wurde bereits erwähnt, daß diese Unterschiede von den hier angewandten niedrigen Ziehgeschwindigkeiten herzurühren scheinen. Auf Grund der vorliegenden Meßergebnisse läßt sich diese Annahme nicht untermauern. Trotzdem sollen hier zwei Gesichtspunkte erörtert werden, die in die gezeigte Richtung weisen. Die in dieser Arbeit angewandte Verformungsgeschwindigkeit (siehe 3.2) lag etwa um den Faktor 50 niedriger als bei technischen Ziehprozessen. Ein Einfluß dieses großen Unterschiedes auf die ablaufenden Verformungsmechanismen ist wahrscheinlich 21). Weiter kann angenommen werden, daß die Betätigung der verschiedenen Gleitsysteme bei der Verformung und die sich hieraus ergebende Textur auch von den zeitlichen Abständen der einzelnen aufeinanderfolgenden Ziehstufen abhängt. Wie van den Beukel 5) zeigte, diffundieren bereits unterhalb der Raumtemperatur Zwischengitteratome mit beträchtlicher Geschwindigkeit in vorhandene Senken ein und verändern somit bei langsamer Ziehfolge den Ausgangszustand für die nächste Verformung. Im vorliegenden Fall betrug die für 90 % Querschnittsreduzierung benötigte Zeit etwa 20 min, während der gleiche Prozess auf technischen Mehrfachziehmaschinen nur wenige Sekunden beansprucht.

Die sich hier abzeichnenden Zusammenhänge sind von erheblichem technischen Interesse, da nach 1.1 der Vermeidung ausgeprägter Zieh Texturen große Bedeutung zukommt. Aus wirtschaftlichen Gründen ist es zwar nicht möglich, die Ziehgeschwindigkeiten zu reduzieren. Die zwischen den einzelnen Verformungsstufen ablaufenden Erholungsvorgänge könnten jedoch durch thermische Aktivierung entsprechend beschleunigt werden. Eine ausführliche Untersuchung der Zusammenhänge wäre deshalb sehr wünschenswert.

Nach Abschnitt 4.2 wurden insgesamt 3 deutlich voneinander getrennte Erholungsstufen gefunden, die mit II, III und IV bezeichnet sind. Nachzuweisen bleibt hier die Übereinstimmung der gewählten Bezeichnungsweise mit den entsprechenden von H.G. van Bueren 6) gefundenen Stufen (siehe Abschnitt 1.2).

Die van Bueren'sche Stufe I wird nach Seeger 7) in Kupfer nur nach Bestrahlung beobachtet. Mit ihrem Auftreten war hier also nicht zu rechnen. Als erste Erholungsstufe konnte II erwartet werden, die nach van den Beukel 5) bei Cu 99,999 % im Temperaturbereich -150 bis -50°C beobachtet wurde, wobei die Erholungstemperatur um $0,57 \text{ grd} \cdot \text{min}^{-1}$ anstieg. Zusätze von 0,1 at-% Gold oder Silber bewirkten eine Anhebung der oberen Grenze des Temperaturintervalles um etwa 50 grd.

Für Kupfersorte A kann hieraus und auf Grund ihrer Analyse abgeschätzt werden, daß der Ablauf von Erholungsstufe II bei -50°C noch Zeiten der Größenordnung 10^2 min benötigt. Unter der Annahme einer plausiblen Aktivierungsenergie von $\sim 20 \text{ kcal/gat}$ 22) zeigt sich, daß auch bei Raumtemperatur noch Reste dieser Stufe gefunden werden müssen, was bestätigt werden konnte. Die Zuordnung des Erholungsbereiches zwischen ζ_0 und ζ_1 nach Abb. 25 zur van Bueren'schen Stufe II kann demnach als gesichert gelten. Nach van den Beukel 5) werden hier Zwischengitteratom-Paare und Zwischengitteratom-Fremdatom-Komplexe aufgetrennt, wobei die freigesetzten Zwischengitteratome in Leerstellen oder Versetzungen eindiffundieren. Entsprechend diesen verschiedenen Mechanismen besitzt Stufe II eine gut ausgeprägte Feinstruktur 5), die jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgelöst werden konnte. J. Diehl 28) führt dagegen Stufe II auf die Ausheilung von Mehrfachleerstellen zurück, betont jedoch ebenfalls die starke Beeinflussung durch Fremdatome.

Die hierauf folgende Erholungsstufe, entsprechend dem Abfall von ζ_1 auf ζ_2 in Abb. 25, wäre dann mit III zu bezeichnen. Nach van den Beukel ist sie auf die im Spannungsfeld der Versetzungen noch verbliebenen Zwischengitteratome zurückzuführen, die mit Leerstellen rekombinieren oder in die Versetzungen eingebaut werden. Diese Deutung entspricht im wesentlichen auch der von J. Diehl 28) gegebenen. Daneben wird angenommen, daß hier auch Fremdatom-Zwischengitteratom-Paare im Spannungsbereich von Versetzungen aufgetrennt und in Senken eingebaut werden, was die Abhängigkeit der zugehörigen Erholungstemperatur von Verunreinigungen erklärt.

Vergleicht man die für Stufe III ermittelte Aktivierungsenergie von $25,5 \text{ kcal/gat}$ mit den von van Bueren 6) gefundenen Werten

(11,5 - 20,8 kcal/gat), so kann die festgestellte Differenz auf die in Kupfersorte A vorhandenen Fremdstoffe zurückgeführt werden.

Schwierigkeiten ergeben sich dagegen für das Verständnis der Abhängigkeit der Größe des Erholungsintervalles $\varrho_1 - \varrho_2$ von der Temperatur. Die Werte sind Tab. 4 zu entnehmen. Offensichtlich erfolgt die Ausheilung der beschriebenen Fehlstellen mit zunehmender Temperatur weniger vollständig. Der gemessene Effekt ist sehr deutlich und liegt weit außerhalb der Meßunsicherheit.

Die folgende Erholungsstufe IV, entsprechend dem Abfall von ϱ_2 auf ϱ_3 in Abb. 28, ist im wesentlichen auf die Ausheilung überschüssiger Leerstellen zurückzuführen, wie in 1.2 erwähnt wurde. Die Beeinflussung durch Fremdatome dürfte hier nicht wesentlich sein. Eine geringfügige Verschiebung der Verhältnisse gegenüber dem Reinmetall tritt nur dadurch auf, daß wandernde Leerstellen an Fremdatome angelagert werden. Entsprechend gering ist der Unterschied zwischen der hier gefundenen Aktivierungsenergie (30,5 kcal/gat) und der Wanderungsenergie der Leerstellen in Kupfer von 27,6 kcal/gat ²³).

Der Betrag der Erholungsstufe IV ($\varrho_2 - \varrho_3$ nach Tab. 6) ist im untersuchten Temperaturbereich konstant. Er liegt bei 1,48 nΩ·cm und entspricht einem Leerstellenanteil von 10^{-5} ⁶), wenn man davon absieht, daß ein kleiner Teil der Annihilierung von Versetzungen umgekehrten Vorzeichens zugeschrieben werden muß.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Rekristallisation der Kupfersorte A folgt im gesamten Temperaturbereich von 160 - 450°C Gleichung (11), wenn man von den in Abschnitt 4.3 diskutierten Abweichungen absieht. Der Exponent n liegt zumeist zwischen 2 und 3. Dies würde nach der Theorie von Avrami ²⁴) einem zweidimensionalen Wachstum der neu gebildeten Körner entsprechen, was jedoch nach den vorliegenden Befunden allenfalls für den Beginn der Rekristallisation gelten kann. Später erfolgt auch ein Wachstum in Längsrichtung der Proben.

In Abschnitt 4.4.3 sind einige Angaben über die beobachtete Keimbildung gemacht. Hier ist zu ergänzen, daß diese nach den elektronenmikroskopischen Befunden überwiegend in Bereichen niedrigerer Versetzungsdichte einsetzt. Sobald die neu gebildeten Körner

als solche eindeutig zu identifizieren sind, besitzen sie bereits eine Länge von etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ in Drahtrichtung. Die Breite liegt in diesem Zustand im Bereich von $0,2 - 0,5\text{ }\mu\text{m}$. Sie enthalten häufig in ihrem Inneren noch Versetzungen. Hieraus kann geschlossen werden, daß ihre Bildung durch den Zusammenschluß mehrerer Zellen erfolgt. Erst in einem fortgeschritteneren Stadium wandern die verbliebenen Gitterfehler in die Korngrenzen und werden beseitigt.

Die Vereinigung von Zellen zu Rekristallisationskeimen kann mit der verwendeten Beobachtungstechnik nicht unmittelbar nachgewiesen werden. Es werden jedoch Versetzungsanordnungen beobachtet (Abb. 45 b), die den angenommenen Mechanismus sehr wahrscheinlich machen. Ähnliche Beobachtungen liegen, wie in 1.2 erwähnt wurde, vor 10). Der Vorgang wurde theoretisch von J.C.M.Li 27) analysiert.

Die in Tab. 10 enthaltenen Werte für den Abfall des spezifischen elektrischen Widerstandes während der Rekristallisation ($\varrho_3 - \varrho_4$) zeigen fallende Tendenz mit steigender Temperatur. Da der schließlich erreichte Endwert ϱ_4 im wesentlichen konstant bleibt, entspricht dies einer starken Temperaturabhängigkeit von ϱ_3 (Abb. 34). Mit zunehmender Glüh Temperatur werden während der Endphase der Erholung offensichtlich immer mehr Versetzungen annihiliert, nachdem Polygonisation als Ursache auf Grund der elektronenmikroskopischen Befunde (Abb. 45) ausscheidet. Gestützt wird diese Annahme durch den Verlauf der Streckgrenze (Abb. 39). Auch hier kommt es zur Ausbildung von ausgeprägten Erholungsniveaus.

Die Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten τ_0 aus Gleichung (11) zeigt nach Abb. 38 einen ausgeprägten Knick bei ca. 250°C . Gleichung (10) gilt nur innerhalb zweier Temperaturintervalle mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien Q_R und Frequenzfaktoren A . Ähnliche Verhältnisse fand J.Imgrund 25) an Reinst Eisen mit 0,01 At-% Nickel. Der Knick ist hier ähnlich ausgeprägt, wie Abb. 56 zeigt. Die Aktivierungsenergien beider Bereiche unterscheiden sich um den Faktor 2.

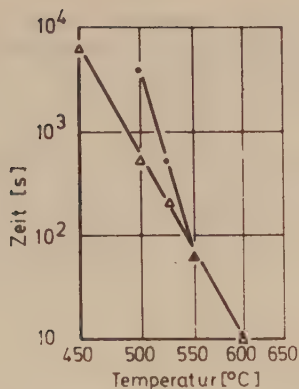


Abb. 56: Rekristallisation nach
Imgrund 25)
 Δ = Reinst Eisen
 $\circ$ = Eisen + 0,01 At-% Nickel

Das gleichfalls untersuchte Reinst Eisen erfüllte die Arrhenius-Beziehung im gesamten Temperaturbereich. Der diskutierte Effekt ist demnach auf die auch in Kupfersorte A vorhandenen Fremdstoffe zurückzuführen, die im Bereich niedriger Temperaturen die Rekristallisation verzögern. Er konnte an Kupfer bisher nicht aufgefunden werden, da er sich erst im Bereich sehr kurzer Zeiten zeigt.

Lücke und Stüwe 26) haben ein Modell für den Einfluß von Fremdatomen auf wandernde Korngrenzen entwickelt. Das Ergebnis läßt sich wie folgt zusammenfassen:

- Mit steigender Temperatur nimmt die Konzentration der in der Korngrenze und deren naher Umgebung vorhandenen Fremdatome ab.
- Mit steigender Wanderungsgeschwindigkeit der Korngrenze sinkt der Überschuß an Fremdatomen in deren Bereich zusätzlich.
- Bei höheren Geschwindigkeiten wird die Verteilung der Fremdatome zunehmend unsymmetrisch und zwar in der Weise, daß der Verteilungsschwerpunkt der Korngrenze nacheilt.

- d) Im Falle höherer Fremdstoffkonzentrationen existiert ein instabiler Bereich, in dem bei einer gegebenen Temperatur die wandernde Korngrenze von der begleitenden Fremdatomwolke abgetrennt wird und spontan mit erhöhter Geschwindigkeit weiterläuft.

Die Zusammenhänge werden durch Abb. 57 verdeutlicht, wobei die Steigung der Kurven als Aktivierungsenergie gedeutet werden kann. Diese beginnt bei hohen Beträgen und nimmt mit steigender Temperatur ab, um schließlich den Wert des Reinmetalles zu erreichen. Ob

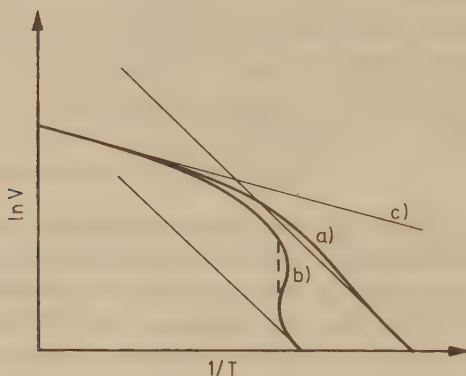


Abb. 57: Korngrenzen-Geschwindigkeit V gegen $1/T$ nach Lücke u. Stüwe 26)
a) niedrige b) hohe Fremdstoffkonzentration
c) Verhalten reiner Korngrenzen

dies stetig oder teilweise durch einen Sprung geschieht, hängt von der Fremdstoffkonzentration ab.

Die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse werden durch das genannte Modell ausgezeichnet beschrieben. Die Aktivierungsenergie der Rekristallisation sinkt bei Kupfersorte A innerhalb eines offensichtlich recht engen Temperaturbereiches von 30,8 auf 14,2 kcal/gat ab. Der größere, im wesentlichen durch die Fremdstoffdiffusion im Bereich der Korngrenzen gegebene Wert befindet sich in guter Übereinstimmung mit G.Mima ¹⁰⁾ (s. S. 6), während 14,2 kcal/gat annähernd dem Reinmetall entsprechen sollte.

Wie in 1.2 bereits erwähnt wurde, enthält eine neue Arbeit ¹³⁾ Meßwerte der Aktivierungsenergie der Korngrenzenwanderung von hochreinem Kupfer. Der Wert von 18,4 kcal/gat unterscheidet sich zwar von dem Ergebnis dieser Arbeit, bestätigt jedoch die gefundene Größenordnung. Ob die Differenz von restlichen Verunreinigungen im nach ¹³⁾ untersuchten Material oder von Meßunsicherheiten der hier verwendeten Glühapparatur herrührt, kann gegenwärtig nicht entschieden werden. Erwähnt sei hier lediglich, daß auch an Kupfersorte B ein Wert gefunden wurde (Tab. 14), der mit 15,8 kcal/gat ebenfalls deutlich unter 18,4 kcal/gat liegt.

Das grundsätzliche Verhalten der Kupfersorte B entspricht weitgehend Sorte A. Aus Abb. 50 und 51 geht jedoch hervor, daß der spezifische elektrische Widerstand sowohl im kaltverformten als auch im rekristallisierten Zustand höher liegt, was ansich auf höhere Fremdstoffkonzentration hindeutet. Dementsprechend benötigt die Rekristallisation besonders im Temperaturbereich $< 250^{\circ}\text{C}$ längere Zeiten, wie aus dem Vergleich von Abb. 38 und 55 hervorgeht.

Tatsächlich ist Kupfersorte B jedoch wesentlich reiner als A, wie aus Tab. 2 zu ersehen ist. Entscheidend für das genannte Verhalten ist der in A anwesende Sauerstoff. Er bewirkt, wie in 3.1 bereits erwähnt, die Oxydation eines Teiles der Verunreinigungen ¹²⁾. Besonders rasch verläuft diese Reaktion bei Phosphor. Auch Eisen wird weitgehend umgesetzt, bis die Oxydation des Kupfers beginnt. Nach Pawlek ¹²⁾ sinkt sein in Lösung befindlicher Anteil unter Anwesenheit von Sauerstoff bei z.B. 875°C auf $1,5 \cdot 10^{-8}$ At-% ab. Da Sauerstoff in Kupfer im wesentlichen als Cu_2O ausgeschieden vorliegt, konzentrieren sich dort auch die oxydationsfähigen Fremdstoffe und behindern weder die Beweglichkeit der Leitungselektronen noch der Korngrenzen in stärkerem Maße.

Die Abtrennung der Fremdatom-Atmosphären von den wandernden Korngrenzen sollte nach Abb. 57 bei der mit mehr gelösten Verunreinigungen behafteten Kupfersorte B bei höherer Temperatur erfolgen. Dies ist der Fall. Die Differenz beträgt 25-30 Grad.

Im darauf folgenden Bereich niedriger Aktivierungsenergie (V_b in Abb. 55) benötigt Kupfersorte B immer noch längere Zeiten

für die Rekristallisation, als Sorte A. Die Aktivierungsenergie liegt jedoch ebenfalls geringfügig höher, so daß mit steigender Temperatur schließlich doch eine Annäherung erfolgt, wie nach Lücke und Stüwe ²⁶⁾ zu erwarten ist. Auf Grund der Frequenzfaktoren A (Stufen V_b nach Tab. 11 und 14) sollten sich die Arrhenius-Geraden beider Kupfersorten sogar kreuzen, was jedoch sicher auf Fehler in der Bestimmung von A zurückzuführen ist.

Die im Bereich $> 250^{\circ}\text{C}$ an beiden Kupfersorten gemessenen Streckgrenzenwerte (Abb. 39 und 53) bedürfen mit Ausnahme des bereits besprochenen Erholungsniveaus keiner weiteren Diskussion. Sie entsprechen in ihrem zeitlichen Verlauf durchaus dem von niedrigeren Glühtemperaturen her bekannten Verhalten ¹⁰⁾. Das gleiche gilt für Bruchfestigkeit (Abb. 41) und Bruchdehnung (Abb. 42). Der letztere Wert beginnt erst merklich zu steigen, wenn die Keimbildungsperiode abgeschlossen ist und bereits ein größerer Teil des Gefüges neu gebildet wurde. Dieser Befund entspricht ebenfalls der Arbeit von Mima und Mitarbeitern ¹⁰⁾.

Von besonderer technischer Bedeutung ist die Frage, ob nach Rekristallisation bei hohen Temperaturen die gleichen Materialeigenschaften erzielt werden können, wie bei Glühungen im Bereich niedriger Temperaturen. Die bisherigen praktischen Erfahrungen schienen die Annahme zu rechtfertigen, daß Hochtemperaturglühungen stets zu erhöhten Werten von Streckgrenze und elektrischem Widerstand führen. Wie sich nun zeigen läßt, ist dies nicht der Fall. Die Verschlechterung der Eigenschaften ist allein auf eine der Rekristallisation folgende Verformung zurückzuführen (1.2), die sich bisher auf industriellen kontinuierlichen Glüheinrichtungen nicht vermeiden läßt.

Aus den Tabellen 7 und 10 ergibt sich, daß der spezifische elektrische Widerstand ϱ_4 über den gesamten untersuchten Temperaturbereich innerhalb sehr enger Grenzen konstant bleibt. Es ist sogar eine geringe Tendenz zu erniedrigten Werten bei hohen Glühtemperaturen zu erkennen, was an Kupfersorte B (Tab. 12) noch wesentlich deutlicher hervortritt.

Der Vergleich von Tabelle 9 mit den Abbildungen 39, 41 und 42 zeigt, daß auch die mechanischen Eigenschaften im voll rekristallisierten Zustand von der Glühtemperatur unabhängig sind. Tabelle 13 und Abb. 53 bestätigen diesen Befund bezüglich der Streckgrenze auch für Kupfersorte B. Schließlich ergibt sich gleiche Korngröße, so daß alle technologisch wichtigen Eigenschaften nach der primären Rekristallisation nicht von der angewandten Glühtemperatur abhängen.

Als Folgerung ergibt sich für die industrielle Praxis die Aufgabe, die Glühvorrichtungen so weiterzuentwickeln, daß die rekristallisierten Drähte möglichst ohne zusätzliche Verformung weiterverarbeitet werden können. Die kontinuierliche elektrische Glühung kann dann auch dort eingesetzt werden, wo z.B. für die Erzeugung lackisolierter Wickeldrähte optimale Duktilität gefordert wird. Sie zeichnet sich im übrigen, wie nachgewiesen wurde, durch den Vorteil aus, daß der oft sehr störende Einfluß der Verunreinigungen technischer Kupfertypen auf die Rekristallisation hier nur stark vermindert in Erscheinung tritt.

6. Zusammenfassung

In Anlehnung an den technischen Prozess der Durchlaufglühung bei der Drahtherstellung wird die Hochtemperatur-Kurzzeit-Rekristallisation von Kupfer untersucht. Hierzu wird eine neuartige Vorrichtung zur Glühung drahtförmiger Proben unter genau definierten Bedingungen verwendet. Sie ermöglicht die Untersuchung des Rekristallisationsablaufes im Temperaturbereich $250 - 450^{\circ}\text{C}$, entsprechend Zeiten bis herab zu etwa 50 ms. Je eine technische und eine hochreine Kupfersorte wurden nach einer Kaltverformung von 90 % (Querschnittsreduzierung) untersucht.

Der Rekristallisation gehen drei Erholungsstufen voraus, die im wesentlichen der Ausheilung punktförmiger Gitterfehler zugeordnet werden können. Die Keimbildung erfolgt ohne vorherige Polygonisation durch Zusammenwachsen von durch Versetzungen begrenzten Zellen. Das anschließende Kornwachstum läßt sich anhand von Messungen des elektrischen Widerstandes durch folgende Zeitfunktion beschreiben:

$$1 - w = \exp \left[-(t/\tau_0)^n \right]$$

Ergänzt wurden diese Untersuchungen durch Messung von Bruchfestigkeit und -dehnung sowie der 0,2 %-Streckgrenze. Es konnte nachgewiesen werden, daß sich über den gesamten Temperaturbereich von $160 - 450^{\circ}\text{C}$ unveränderte mechanische Eigenschaften und elektrische Leitfähigkeit der primär rekristallisierten Proben ergeben.

Die Abhängigkeit der Zeitkonstanten τ_0 von der Glühtemperatur zeigt im Bereich von $160 - 450^{\circ}\text{C}$ starke Abweichungen von der Arrhenius'schen Reaktionsgleichung. Diese wird jedoch in zwei, bei etwa 250°C aneinandergrenzenden Bereichen mit stark unterschiedlichen Aktivierungsenergien erfüllt. Der Befund wird nach einer Theorie von Lücke und Stüwe auf die Behinderung der Korngrenzenwanderung durch Fremdstoffe im Bereich niedriger Temperaturen zurückgeführt. Bei stärkerer thermischer Aktivierung erreichen die Korngrenzen eine ausreichende Geschwindigkeit, um die sie begleitenden Fremdstoffatmosphären zurückzulassen und mit erhöhter Geschwindigkeit nahezu unbehindert zu wandern.

Verglichen mit konventionellen Glühungen im Temperaturbereich $< 250^{\circ}\text{C}$ läuft die Rekristallisation bei hohen Temperaturen also

wesentlich beschleunigt, mit Aktivierungsenergien der Größenordnung 15 kcal/gat, ab. Der Einfluß der Fremdstoffe auf die Rekristallisationszeitkonstante τ_0 ist hier ebenfalls wesentlich vermindert.

7. Literaturverzeichnis

- 1) G.Wassermann Texturen metallischer Werkstoffe
Springer, Berlin (1936)
- 2) H.J.Wallbaum Z.Metallkde. 42 (1951) 207/210
- 3) A.A.Marks, J.W.G.Brown,
S.Harper J.Aust.Inst.Metals 11 (1966) 62/72
- 4) G.R.Speich, R.M.Fisher Recrystallization, grain growth
and textures
American Society for metals, Metals
Park, Ohio (1966)
- 5) A.van den Beukel Acta Met. 11 (1963) 97/105
- 6) H.G.van Bueren Z.Metallkde. 46 (1955) 272/282
- 7) A.Seeger Handbuch der Physik, Band VII
Springer, Berlin (1958)
- 8) A.Franks, D.McLean Phil.Mag. 1 (1956) 101
- 9) E.Votava Acta Met. 9 (1961) 870/879
- 10) G.Mima, Y.Ogino, J.Sato J.Inst.Metals 96 (1968) 49/58
- 11) A.Butts Copper, Reinhold Publishing Comp.,
New York (1964)
- 12) F.Pawlek Metall 13 (1959) 630/637
- 13) M.Feller-Kniepmeier,
K.Schwarzkopff noch unveröffentlicht
- 14) H.Ebert Physikalisches Taschenbuch,
F.Vieweg u.Sohn, Braunschweig (1957)
313
- 15) J.S.Smart jr., A.A.Smith
jr., A.J.Phillips Metals Techn. (1941) 272/286
- 16) D.H.Kay Techniques for Electron Microscopy
Blackwell Scientific Publ., Oxford
(1965)
- 17) R.C.Glenn, W.R.Duff Trans. ASM 58 (1965) 428/431
- 18) F.Bourelrier, J.Montuelle Mém.Sci.Rev.Metallurg. 65 (1968)
65/76
- 19) W.A.Johnson, R.F.Mehl Trans.Amer.Inst.Min.(Metall.)Engrs.
135 (1939) 416
- 20) O.Pawelski Arch.Eisenhüttenwes. 32 (1961)
513/520 und 607/616
- 21) T.S.Ké J.appl.Phys. 21 (1950) 414
- 22) A.S.Nowick Acta Met. 3 (1955) 312/321
- 23) U.Dehlinger Theoretische Metallkunde
Springer, Berlin (1955) 233
- 24) M.Avrami J.Chem.Phys. 7 (1940) 1103

- 25) J.Imgrund Dissertation Techn.Universität
Berlin (1966)
- 26) K.Lücke, H.-P.Stüwe AIME Symp. on Recovery and Recryst.
of Metals, New York (1962) 171/210
- 27) J.C.M.Li J.appl.Phys. 33 (1962) 2958
- 28) J.Diehl Moderne Probleme der Metallphysik,
Band I
Springer, Berlin (1965)

Herrn Prof. Dr. Bernhard Ilschner möchte ich für die stets wohlwollende Unterstützung und für viele Ratschläge und Diskussionen während der Ausführung der Arbeit herzlich danken.

Auch Herrn Dozent Dr. M. von Heimendahl danke ich für seine wertvolle Unterstützung bei der Anfertigung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Direktor Dipl.-Ing. Georg Thoma, Vorsitzender des Aufsichtsrates der Leonischen Drahtwerke AG. Nürnberg. Er ermöglichte durch die großzügige Überlassung der Einrichtungen des Laboratoriums dieser Firma die Durchführung der Arbeit.

L e b e n s l a u f

Am 19. Juli 1928 wurde ich, Erwin Rupert Scheucher, als zweites Kind des Oberstudienrates Dr. Rupert Scheucher und seiner Ehefrau Lydia Scheucher, geb. Kühle, geboren.

Von 1935 bis 1939 besuchte ich die Volksschule in Nürnberg und anschließend ab 1939 am gleichen Ort die Oberrealschule, wo ich 1948 die Reifeprüfung ablegte.

Beginn des Studiums im Sommersemester 1949 an der Philosophisch-Theologischen Hochschule Eichstätt. Anhören mathematisch-naturwissenschaftlicher Vorlesungen.

Ab Wintersemester 1949/50 Studium der technischen Physik an der Technischen Hochschule München. Dort legte ich im Sommer 1951 die Diplom-Vorprüfung und im Herbst 1953 die Diplom-Hauptprüfung ab.

Die Diplomarbeit fertigte ich bei Herrn Prof. Dr. H.Meinke am Institut für Hochfrequenztechnik der TH München über das Thema "Entwicklung und Vermessung einer aktiven Funkmeßanlage nach dem Phasendrehverfahren" an. Dem gleichen Institut gehörte ich von Herbst 1953 bis Frühjahr 1956 als wissenschaftlicher Mitarbeiter an. In dieser Zeit beschäftigte ich mich mit Arbeiten über Impulserzeugung, Impulsoszillographie und Frequenzmodulation.

Am 1.3.1956 trat ich als Leiter des physikalischen Laboratoriums und der Prüffelder in die Firma Leonische Drahtwerke AG. Nürnberg ein. Dort übernahm ich im Jahre 1959 zusätzlich die Leitung des Geschäftsbereiches Lackdrahterzeugung. 1966 erhielt ich Handlungsvollmacht.

Ich beschäftige mich in der genannten Firma, der ich noch angehöre, überwiegend mit der Entwicklung neuer Produkte und Produktionsverfahren sowie mit Problemen der Qualitätssicherung. Meine Aufgabe ist ferner die Überwachung der Werkstoffprüfung und die Vertretung der Firma in einer Reihe von Fachnormenausschüssen.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
